This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 105 DEZEMBER 1943 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING MÜNCHEN · G. F. HÜTTIG PRAG · E. MANEGOLD DRESDEN · F. H. MÜLLER LEIPZIG · W. SCHEELE CELLE · G. SCHEIBE MÜNCHEN

herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden).

Tiselius, A., und **L. Hahn** (Upsala, Schweden), Studien über Adsorptionsanalyse, II. Adsorptionsanalytische Trennungen von Abbauprodukten der Stärke. (mit 9 Abb.) . 177

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Continua, IX. Zur Frage der Hysteresis in rheonomen Systemen (mit 10 Abb.) 182

Stöckly, J. J. (Zürich, Schweiz), Über den Lösungszustand der Viskose 190

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, P. H., J. J. Hermans und **D. Vermaas** (Utrecht, Holland), Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. I. Allgemeine Betrachtungen (mit 1 Abb.) 199

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Lepeschkin, W. W. (Wien), Longitudinale Streuung ultraroter Strahlen und Molekulargewicht bei hoch- und niedermolekularen Substanzen (mit 1 Abb.) 205

Aus der Chemischen Abteilung der Reichsforschungsanstalt für Kleintierzucht, Celle.

Scheele, W. (Celle und Hannover), Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser. II. Mitteilung (mit 4 Abb.) 209

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Hoepfner, H. (Leipzig), Über Strukturviskosität und Schaumvermögen des menschlichen Speichels (mit 7 Abb.) 216

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC. ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Aus dem Zentrallaboratorium der Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke A.-G., Stettin-Odermünde.

Schröter, G.-A. (Stettin), Die Einwirkung von Metallkarbonylen auf den Verlauf der Alkalizellulosereife (mit 1 Abb.) 223

Aus dem Anorganischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Bitterfeld.

Marx, Th. (Bitterfeld) und **G. Wehner** (Aken), Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur von Magnesiumhydroxyd (mit 4 Abb.) 226

Straubel, R. (Jena), Zur Geometrie der Kugelpackungen, II. (mit 17 Abb.) . . . 227

Referate:

I. Grenzschichtforschung 241
II. Film- und Fadenforschung 241
III. Kolloidforschung 242
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 242
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 242
VI. Biochemie und Medizin. 242
VII. Technische Kolloidforschung 246

Bücherbesprechungen:

Lenard, E., Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I. . 248
Müller, E., Elektrochemisches Praktikum. 6., veränd. Aufl. 248
Ehringhaus, A., Das Mikroskop. Seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine Anwendung. 3. Aufl.. 248

Berichtigung 248

Autoren-Register 249

Sach-Register 256

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.
Marcelin, A., Intercalare (eingeschaltete) Filme.
Karagunis, G., und P. Nikolaidis, Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II.
Hermans, J. J., Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. II. Versuch zu einer einfachen Theorie der Viskosität makromolekularer Lösungen in extremer Verdünnung auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt.
Hermans, J. J., Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. III. Einige allgemeine Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen makromolekularer Substanzen.
Ostwald, Wo., Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, besonders in Lösungen eukolloider Stoffe.
Takel, M., Über den Lösungszustand der Hochpolymeren, III. Viskositätsmessungen an Viskoselösungen.
Roßmann, B., und E. Kayser, Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen.
Procopiu, St., Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der kolloiden Lösungen.
Imre, L., Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, II.
Ziegenspeck, H., Über die längspolarisierte Fluoreszenz von Faserfärbungen.
Fischer, H., Die Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung, II.
Dobrowsky, A., Über die Adsorptionswärme an wärmekoaguliertem Ferri-(III)-hydroxydsol.
Schwab, G.-M., und A. Karatzas, Über Zwischenzustände bei der thermischen Zersetzung von Pyrit und die Methoden ihrer Erfassung.
Liesegang, R. Ed., Der Sahlbomsche Strömungsstrom.
Küster, E., Rhythmische Calciumkarbonatablagerungen auf lebenden Pflanzenzellen.
Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, III.
Ackermann, A., Die Bildung organischer Substanz beim Lösen von Eisen.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68161, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des Beirates entgegengenommen: Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden A 24, Langemarckstr. 66b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.
Geschäftsführender Schriftleiter: **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

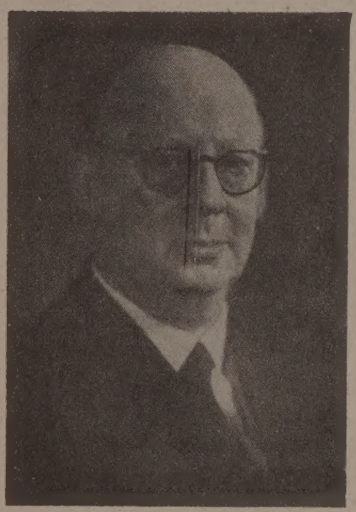
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

The quality of this reprint is determined by the printing and paper in the original copy use

WOLFGANG OSTWALD

** 27. 5. 1883, † 22. 11. 1943*

Als wir am 27. Mai dieses Jahres Wolfgang Ostwald zum 60. Geburtstag unsere Glückwünsche darbrachten, die er zwar mit Rührung, aber doch auch mit herzlicher Freude entgegennahm, da ahnte wohl keiner der Anwesenden, daß wir ihn so bald aus unserer Mitte verlieren würden. Eine kurze, aber schwere Erkrankung setzte seinem Leben ein viel zu frühes Ziel.



Wo. Ostwald.

Welch klaffende Lücken hat dieser Tod gerissen! Nicht nur Deutschland, nein ganz Europa verliert in ihm einen der ersten Pioniere der Kolloidwissenschaft. Die Kolloid-Gesellschaft muß ihren Begründer, den ersten und bisherigen einzigen Vorsitzenden, den Planer und Leiter ihrer Vortrags- und Diskussionssitzungen dahingeben. Seine Schule in Leipzig ist verwaist, und seine Schüler und Mitarbeiter müssen ihren geistigen Berater vermissen. Überall fehlt uns nun der wissenschaftliche Führer, zu dem er durch seine Forscherarbeit und Vortragstätigkeit im In- und Auslande geworden war.

Der Verlust, den nun aber die Kolloid-Zeitschrift durch den Fortfall ihres langjährigen Herausgebers erleidet, erscheint unermeßlich. 36 Jahre lang hat Wo. Ostwald die Kolloid-Zeitschrift fast ununterbrochen geleitet. Er muß als der eigentliche Vater der Kolloid-Zeitschrift in ihrer heutigen Form gelten, denn wenn auch schon ein Jahrgang der damaligen „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide" erschienen war, als Ostwald am 1. 7. 1907 die Schriftleitung übernahm, so hat er doch ständig an Ausbau und Umformung gearbeitet, um die Zeitschrift zu dem Organ der Kolloidwissenschaft zu entwickeln, das sie heute darstellt. Er hat der Zeitschrift in den langen

Jahren Gesicht und Charakter verliehen und ihr Ansehen in weiten Kreisen des In- und Auslandes begründet.

Mit der zunehmenden Bedeutung der Kolloidwissenschaft und ihrer Vertiefung wuchs auch immer mehr Ansehen und Verbreitung der Zeitschrift und die Zahl ihrer Freunde und Leser, besonders auch bedingt durch die bewußte Pflege, die Ostwald den zahlreichen Grenzgebieten und der technischen Anwendung theoretischer Erkenntnisse zuteil werden ließ.

Der äußere Lebensweg des Verstorbenen wurde ausführlich beschrieben in dem Begrüßungsaufsatz des ihm von seinen Freunden und Schülern zu seinem 60. Geburtstag am 27. Mai 1943 gewidmeten Sonderheftes der Kolloid-Zeitschrift [103, 2 (1943)].

So müssen wir von ihm als dem Forscher, dem Lehrer, dem Herausgeber und nicht zuletzt dem uneigennützigen und treuen Freunde Abschied nehmen.

Doch Wolfgang Ostwald ist nicht tot, er lebt in seinen Werken und im Gedächtnis seiner Freunde, ja aller derer, die mit ihm in nähere Beziehung kamen, fort und fort.

In seinem Geiste und in seinem Sinne weiterzuarbeiten, wird uns Vermächtnis und ehrenvolle Aufgabe sein!

Die Kolloid-Zeitschrift

Der Verlag:	*Die Schriftleitung:*
Dr. Ing. e. h. Theodor Steinkopff	*Prof. Dr. A. Lottermoser*
Dr. Dietrich Steinkopff	*z. Z. stellv. Schriftleiter*

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

105. Band | Dezember 1943 | Heft 3

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden).

Studien über Adsorptionsanalyse, II.

Adsorptionsanalytische Trennungen von Abbauprodukten der Stärke.

Von A. Tiselius und L. Hahn (Upsala, Schweden).

(Eingegangen am 29. Juli 1943)

In der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe (1) wurden einige neue Verfahren der Adsorptionsanalyse beschrieben, die ein quantitatives Studium der Trennungsvorgänge ermöglichen und mit deren Hilfe analytische und präparative Trennungen auch von ungefärbten Substanzen ausgeführt werden können. Als ein besonders wichtiges Problem, das mit den neuen Verfahren angegriffen werden könnte, wurde das Studium von Gemischen der Spaltprodukte hochmolekularer Substanzen hervorgehoben. In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die Verwendbarkeit der Methode an Mischungen von Kohlehydraten, die durch enzymatische Spaltung von Stärke erhalten worden sind, zu prüfen.

Sämtliche Analysen wurden nach dem Verdrängungsverfahren durchgeführt. Die Konzentration der Lösung nach Austritt aus der Säule wurde interferometrisch gemessen.

Eine zweckmäßige Herstellung der Adsorptionssäule ist, wie bei adsorptionsanalytischen Arbeiten im allgemeinen, von großer Wichtigkeit. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Kohle im Adsorptionsfilter zu erzielen, wurde das Adsorbens, — Carboraffin C —, zunächst im Lösungsmittel suspendiert. Die Adsorptionssäule wurde alsdann durch allmähliches Einfließenlassen dieser Suspension in den Hohlzylinder des Filters und gleichzeitiges schwaches Saugen gebildet.

Wahl des Verdrängungsmittels.

Prinzipiell können zur Verdrängung beliebige in Wasser gut lösliche, einheitliche Substanzen verwendet werden, falls diese 1. eine größere Adsorptionsaffinität zu Aktivkohle besitzen als die zu untersuchenden Substanzen, 2. auf keinerlei Weise mit den letzteren reagieren und 3. leicht von den letzteren zu trennen sind. Doch eignen sich nicht alle Substanzen, die diese Bedingungen erfüllen, gleich gut für die Verdrängungsanalyse bestimmter Stoffgruppen. Eine vollständige Verdrängung kann man vielmehr nur in solchen Fällen erwarten, wenn das Verdrängungsmittel dieselben Adsorptionsstellen der Kohle „bevorzugt", wie die zu untersuchenden Substanzen.

Um Mono-, Di- und Trisaccharide voneinander zu trennen, verwendete Tiselius (1) mit Erfolg Phenol als Verdrängungssubstanz. Auch Antipyrin, das eine größere Adsorptionsaffinität zu Kohle als Phenol besitzt, eignet sich gut zur Analyse von Gemischen niedriger Zuckerarten.

Will man die Trennung von Tetra- und höheren Oligosacchariden durchführen, dann ist die Verwendung von Substanzen mit größerer Adsorptionsaffinität als die des Phenols oder Antipyrins erforderlich, da die letztgenannten Substanzen die höheren Zuckerarten nicht oder nur teilweise zu verdrängen vermögen. Als ein für die Adsorptionsanalyse höherer Zuckerarten besonders geeignetes Verdrängungsmittel hat sich Ephedrin erwiesen. Es zeigt eine sehr große Adsorptionsaffinität zu Kohle und kann auf Grund guter Löslichkeit in Alkohol nach erfolgter Analyse leicht von den Zuckerkomponenten getrennt werden.

Modellversuche an künstlichen Mischungen von Zuckerarten.

Fig. 1 enthält ein Diagramm einer Mischung von 15 mg Traubenzucker, 7,5 mg Rohrzucker und 30 mg Raffinose. Als Adsorbens wurde 500 π cmm Carboraffin C verwendet. Verdrängt wurde mit 0,5 Proz. Ephedrin. Das Diagramm der Fig. 2 enthält außer Traubenzucker, Rohrzucker und Raffinose auch noch das Tetra-

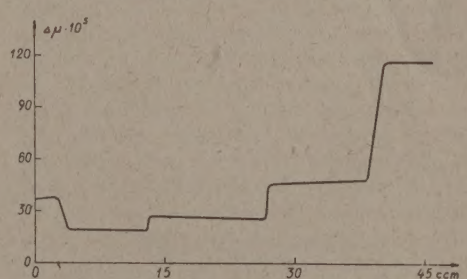


Fig. 1

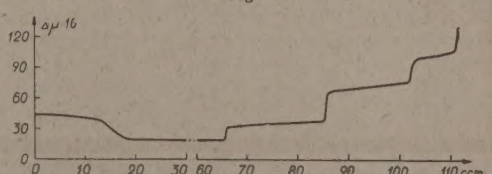


Fig. 2

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

saccharid Stachyose[1]). In diesem Versuch wurden 25 mg Traubenzucker, 25 mg Rohrzucker, 100 mg Raffinose und 100 mg Stachyose an eine Säule von 2500 π cmm Kohle adsorbiert und mit einer 1proz. Ephedrinlösung verdrängt. Die Glukose weist als Folge ihrer schwachen Adsorptionsaffinität beim Austritt aus der Kohle keine stationäre Konzentration auf, sondern erscheint als eine von den übrigen Komponenten getrennte, sogenannte „freie" Zone. Die höheren Homologen verlassen dagegen die Kohlesäule in für jede einzelne Zuckerart charakteristischer stationärer Konzentration[2]), und zwar erscheint zuerst die am schwächsten adsorbierbare Saccharose, gefolgt von der Raffinose und der Stachyose. Der Zusammenhang zwischen den stationären Konzentrationen einiger Substanzen ist aus der graphischen Darstellung der Fig. 3 ersichtlich. Die mit ○ bezeichneten Punkte der Kurven wurden aus den Verzögerungsvolumina nach der Formel

$$m = \bar{v} \cdot c$$

erhalten, wo m = Menge adsorbierter Substanz in mg/g Adsorbens, $\bar{v}$ = spezifisches Verzögerungsvolumen = Verzögerungsvolumen pro Gramm Kohle und c = Konzentration der gelösten Substanz vor der Adsorption. Die Gerade AO, die Punkte mit gleichen Adsorptionskoeffizienten (und daher gleichen Verzögerungsvolumina) verbindet, schneidet die Adsorptionsisothermen des Phenols, der Raffinose, der Maltose und des Rohrzuckers in den Punkten B, C, D und E. Die diesen Punkten entsprechenden Konzentrationen stellen die stationären Konzentrationen von Phenol, Raffinose, Maltose und Saccharose bei Verdrängung mit 1,0 Proz. Ephedrin dar. In analoger Weise erhält man die stationären Konzentrationen der verschiedenen Komponenten für beliebige Konzentrationen des Verdrängungsmittels. Umgekehrt können natürlich die Adsorptionsisothermen verschiedener Substanzen aus ihren stationären Konzentrationen bei gegebener Konzentration des Verdrängungsmittels ermittelt werden, vorausgesetzt, daß die Adsorptionsisotherme des Verdrängungsmittels bekannt ist. Auf diese Weise wurden die mit × bezeichneten Punkte in Fig. 3 ermittelt.

Die Bedeutung der Kenntnis der stationären Konzentrationen verschiedener Substanzen bei gegebener Konzentration des Verdrängungsmittels liegt in der Möglichkeit der Identifizierung der Komponenten einer unbekannten Mischung auf

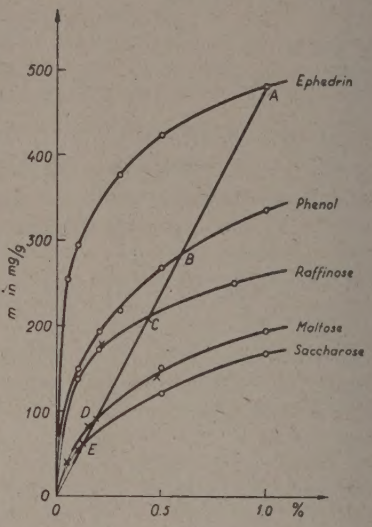


Fig. 3

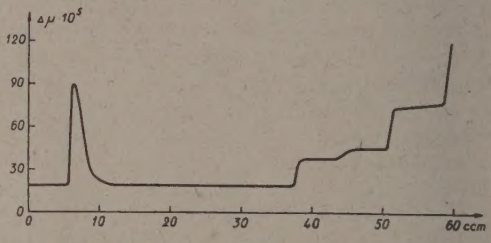


Fig. 4

rein optischem Wege. Fig. 4 enthält ein Diagramm von 10 mg Glukose, 10 mg Saccharose, 15 mg Maltose und 40 mg Raffinose. Wir sehen, daß der Unterschied zwischen den stationären Konzentrationen der Disaccharide und des Trisaccharids viel größer ist, als der Unterschied zwischen den Konzentrationen von Saccharose und Maltose [vgl. auch Tabelle I der vorhergehenden Arbeit (1)]. Der Unterschied zwischen verschiedenen Trisacchariden, verschiedenen Tetrasacchariden usw. ist wahrscheinlich noch geringer. Sind also einmal die stationären Konzentrationen von verschiedenen Zuckerarten aus Modellversuchen bekannt, dann können bei der Analyse unbekannter Mischungen die verschiedenen Zuckerarten auf Grund ihrer Konzentration nach Austritt aus der Säule identifiziert werden.

Versuche mit partiell gesättigter Aktivkohle.

Es wurde in der vorhergehenden Arbeit (1) darauf hingewiesen, daß bei Verwendung von Carboraffin-Säulen für die Adsorptionsanalyse von Rohrzucker und anderer Zuckerarten gewisse Verluste auftreten, welche möglicherweise auf

[1]) Die Stachyose wurde aus Phaseolus vulgaris nach der Methode von Tanret (2) dargestellt.

[2]) Die theoretischen Grundlagen der Bildung stationärer Konzentrationen bei der Verdrängungsentwicklung wurden in der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe erörtert.

irreversibler Adsorption beruhen. Während aber diese Verluste bei der Analyse von Mono-, Di- und Trisacchariden selten 10 Proz. übersteigen, treten bei der Analyse von Substanzen mit größerer Adsorptionsaffinität bedeutendere Verluste auf.

Diese Verluste können dadurch beseitigt werden, daß man die Adsorptionssäule mit einer verdünnten Lösung des Verdrängungsmittels vorbehandelt. Dadurch wird zweierlei erreicht: 1. wird die Adsorptionsaffinität der zu untersuchenden Komponenten zum Adsorbens herabgesetzt und 2. werden die Kohleteilchen größter Adsorptionsfähigkeit abgesättigt und wird dadurch eine eventuelle irreversible Adsorption von Kohlehydratmolekülen an diesen Teilchen verhindert.

Aus Fig. 5 ist der Einfluß der Vorbehandlung von Aktivkohle mit Ephedrin verschiedener Konzentration auf die Adsorption der Stachyose erkennbar. Das Diagramm a wurde durch Adsorption von 20 mg Stachyose an 175 π cmm nicht vorbehandelter Aktivkohle und Verdrängung mit 0,3 Proz. Ephedrin gewonnen. Der Verlust an Stachyose betrug 23 Proz.

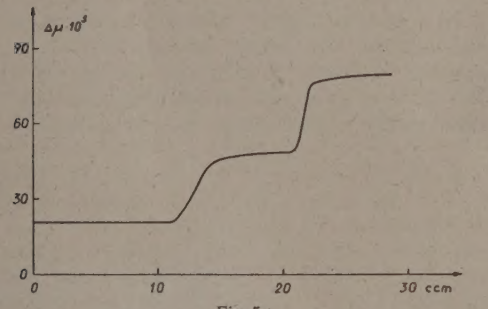


Fig. 5a

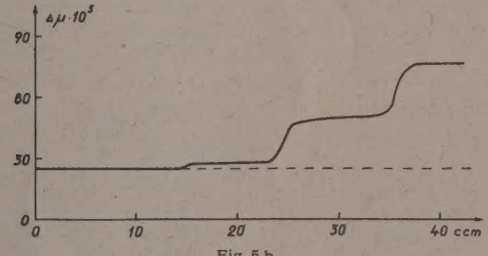


Fig. 5b

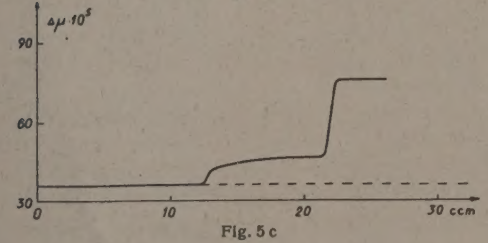


Fig. 5c

Das Diagramm Fig. 5b erhielten wir in folgender Weise: Die Kohlesäule (500 π cmm) wurde zunächst mit einer 0,3proz. Ephedrinlösung gesättigt und daraufhin mit einer 0,03proz. Ephedrinlösung bis zum Eintreten eines vollständigen Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Lösung und Adsorbens durchspült. Nun wurden 20 mg Stachyose, gelöst in 4 ccm 0,03proz. Ephedrinlösung, in die Säule gepreßt. Verdrängt wurde mit 0,3proz. Ephedrin. Das für diesen Versuch verwendete Stachyosepräparat war mit kleinen Mengen Rohrzucker verunreinigt. Der Verlust an Stachyose betrug in diesem Versuch 10 Proz. In analoger Weise wurde Fig. 5c durch Vorbehandlung der Kohlesäule (500 π cmm) mit 0,1 Proz. Ephedrin und Verdrängung der adsorbierten Stachyose (5 mg) mit 0,3 Proz. Ephedrin gewonnen. Der Verlust an Stachyose betrug 0 Proz. Wir sehen also, daß durch Vorbehandlung der Kohle mit ausreichend hoher Konzentration der Verdrängungssubstanz der Verlust, welcher sonst bei der Adsorptionsanalyse eines Tetrasaccharids auftritt, auf ein Minimum reduziert werden kann. Wir werden später sehen, daß auch Gemische höherer Zuckerarten unter solchen Bedingungen praktisch ohne Verluste in ihre Komponente zerlegt werden können.

Neben einer Verminderung der Substanzverluste führt aber das Arbeiten mit partiell gesättigter Adsorptionssäule auch einen zweiten Vorteil mit sich. Die Abnahme der Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei Vorbehandlung mit steigender Konzentration des Verdrängungsmittels kommt in der Abnahme der stationären Konzentration der untersuchten Komponenten zum Ausdruck. Die relative Abnahme der stationären Konzentrationen verschiedener Komponenten bei Vorbehandlung der Kohle ist aber nicht gleich groß. Substanzen mit geringerer Adsorptionsaffinität für Kohle erfahren eine erheblich stärkere prozentuelle Abnahme ihrer stationären Konzentration als Substanzen mit großer Adsorptionsaffinität. Folglich werden bei der Analyse eines Gemisches die Unterschiede zwischen den stationären Konzentrationen der einzelnen Komponenten bei Vorbehandlung der Kohle größer als bei Arbeiten mit nicht vorbehandeltem Adsorbens, und dadurch wird die Identifizierung und Trennung der Komponenten erleichtert.

Auch die obenerwähnte Verringerung der Substanzverluste beim Arbeiten mit vorbehandelter Kohle findet wenigstens teilweise ihre Erklärung darin, daß der Unterschied zwischen der Adsorption der zu analysierenden Komponenten und der Adsorption des Verdrängungsmittels größer ist, und folglich die Verdrängung mehr effektiv als bei Verwendung von nicht vorbehandelter Aktivkohle.

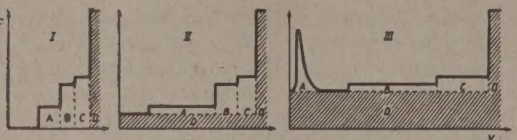


Fig. 6

Die Änderung der stationären Konzentrationen von Zuckerarten bei Vorbehandlung der Kohle mit der Verdrängungssubstanz in steigenden Konzentrationen ist schematisch in Fig. 6 dargestellt. Die stationären Konzentrationen der Komponenten A, B und C werden durch Vorbehandlung der Kohle mit dem Verdrängungsmittel D etwa um den gleichen Betrag herabgesetzt. Und zwar gilt bei der Verdrängung von Zuckerarten durch Ephedrin die Regel, daß die Abnahme der stationären Konzentrationen sämtlicher Komponenten ungefähr gleich ist der Konzentration des Ephedrins in der Lösung, mit welcher die Säule vorbehandelt wurde. Wählen wir diese letztgenannte Konzentration so groß, daß sie die bei nicht vorbehandelter Kohle beobachtete stationäre Konzentration einer der Komponenten überschreitet, dann kann diese Komponente nunmehr naturgemäß keine stationäre Konzentration bilden, sondern erscheint als „freie" Zone. Dies ist der Fall mit der Substanz A im Diagramm III der Fig. 6 und mit dem Trisaccharid der Fig. 7b weiter unten (siehe auch Fig. 8c und 9c). Wieweit die obengenannte empirische Regel auch auf andere Systeme, als die hier besprochenen, übertragen werden kann, müssen wir vorläufig dahingestellt lassen. Für die Identifizierung der Bestandteile von Mischungen verschiedener Oligosaccharide ist sie jedenfalls von gewisser praktischer Bedeutung.

Adsorptionsanalyse von Grenzdextrinen.

Zunächst wurde ein aus Maisstärke durch Malzamylase erzeugtes Grenzdextrin der Analyse unterworfen. Das untersuchte Präparat wurde aus dem Dextringemisch als eine Fraktion mit dem Molekulargewicht von 540 durch zweimalige fraktionierte Fällung mit Alkohol gewonnen[3]).

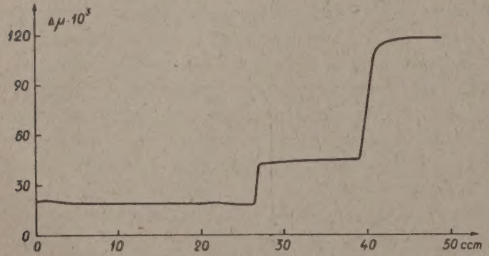


Fig. 7a

[3]) In der Arbeit von Ortenblad und Myrbäck (3) als „MM V. h" bezeichnet.

Dieses, wie auch sämtliche weiter unten besprochenen Dextrinpräparate wurden uns von Prof. Myrbäck liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt. Fig. 7a wurde durch Adsorption von 30 mg Grenzdextrin an 500 π cmm Carboraffin C und Verdrängung mittels 0,5 Proz. Ephedrin erhalten. Das Diagramm weist nur eine Komponente auf, welche auf Grund ihrer stationären Konzentration von 0,20 Proz. als ein Trisaccharid aufzufassen ist. Rohrzucker, Raffinose und Stachyose weisen unter gleichen Bedingungen stationäre Konzentrationen von 0,05, 0,20 bzw. 0,29 Proz. auf. 86 Proz. der zur Adsorption verwendeten Substanz wurde wiedergefunden. Um zu entscheiden, ob der Substanzverlust auf unvollständiger Verdrängung des Trisaccharids oder auf der Anwesenheit höherer Zuckerarten, welche durch Ephedrin unter diesen Bedingungen nicht verdrängt werden, beruht, wurde im nächsten Versuch die Aktivkohle mit 0,15 Proz. Ephedrin vorbehandelt. Als Verdrängungsmittel verwendeten wir 0,5 Proz. Ephedrin. Die Gesamtsubstanz erscheint (ohne Verlust) als frei wandernde Komponente, wie aus Fig. 7b zu erkennen ist. Vergleichsweise soll erwähnt werden, daß unter gleichen Bedingungen auch die Raffinose als freie Zone erscheint, während die Stachyose eine stationäre Konzentration von ca. 0,1 Proz. aufweist. In beiden Diagrammen der Fig. 7 sind sehr kleine Mengen schwach adsorbierbarer Substanz, wahrscheinlich Salze, zu erkennen.

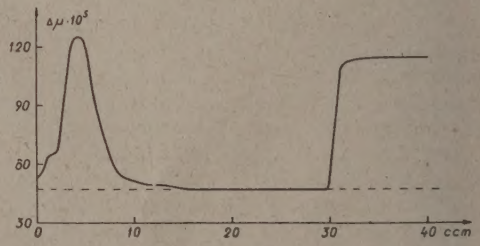


Fig. 7b

Wenden wir uns nun der Adsorptionsanalyse zweier Dextrine zu, die aus Kartoffelstärke durch enzymatischen Abbau gewonnen wurden. Nach 6stündiger Spaltung der Kartoffelstärke durch Dextrinogenamylase wurde das Dextringemisch mit Brauereihefe vergoren und einer fraktionierten Fällung mit Alkohol unterworfen. Das Molekulargewicht der beiden untersuchten Fraktionen „PD XIII" und „PD IX" betrug 975 bzw. 1250[4]).

Das Präparat PD XIII enthält, wie aus dem Diagramm a der Fig. 8 zu erkennen ist, neben kleinen Salzmengen 4 Komponenten. Jene zwei mit niedrigster Adsorptionsaffinität können auf

[4]) Vgl. hierzu Ortenblad und Myrbäck (4).

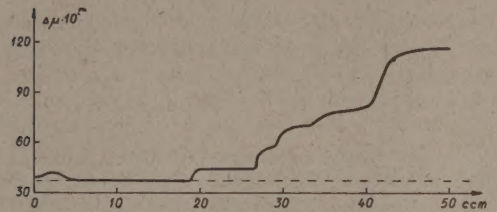


Fig. 8a

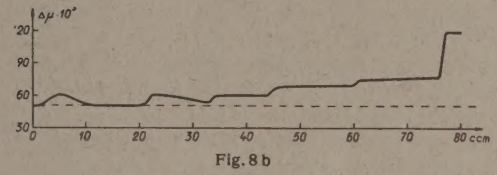


Fig. 8b

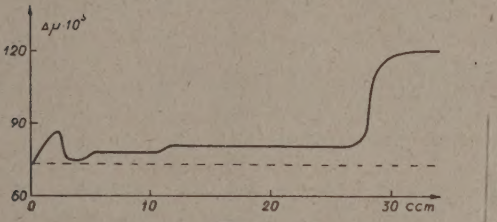


Fig. 8c

Grund ihrer stationären Konzentrationen als ein Tri- und ein Tetrasaccharid identifiziert werden. Daneben sind noch zwei höhere Homologe anwesend. In diesem Versuch wurde die Adsorptionssäule — 1250 π cmm Aktivkohle — mit 0,1 Proz. Ephedrin vorbehandelt, während als Verdrängungsmittel 0,5 Proz. Ephedrin Verwendung fand. Eine bessere Trennung der einzelnen Komponenten wurde durch Vorbehandlung der Säule mit 0,15 Proz. Ephedrin erreicht, wie aus Fig. 8, Diagramm b, zu ersehen ist. Das Molekulargewicht der beiden Komponenten mit den höchsten stationären Konzentrationen wurde durch Bestimmung des Reduktionsvermögens vor und nach Säurehydrolyse nach der Methode von Willstätter und Schudel [Mikromodifikation nach Macleod und Robison (5)] zu 900 und 1080 bestimmt. Es handelt sich also hierbei um ein Penta- und ein Hexasaccharid.

Bei noch höherer Sättigung der Aktivkohle mit Ephedrin erhalten wir Fig. 8c. Die Adsorptionssäule wurde in diesem Falle mit 0,25 Proz. Ephedrin vorbehandelt. 10 mg des Dextrinpräparates wurden verwendet. 6,8 mg wurden als Hexasaccharid, 1,9 mg als Pentasaccharid und 1,3 mg als Tri- und Tetrasaccharid wiedergefunden. Das Mengenverhältnis von Trisaccharid: Tetrasaccharid ergibt sich aus Fig. 8a und 8b zu 1,35.

Ein Vergleich der Diagramme der Fig. 8 läßt erkennen, daß sich die Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Komponenten bei steigender Sättigung des Adsorbens mit Ephedrin im Sinne des Schemas der Fig. 6 ändern. Während die stationäre Konzentration des Hexasaccharids in Fig. 8a etwa 50 Proz. der Konzentration des Verdrängungsmittels ausmacht, sinkt dieses Verhältnis auf 20 Proz. bei Vorbehandlung der Kohle mit 0,25 Proz. Ephedrin. Während das Tri- und das Tetrasaccharid im ersteren Falle die Säule in stationärer Konzentration verläßt, erscheinen beide Zuckerarten im letzteren Falle als freie Zonen.

Noch weniger einheitlich als das eben besprochene Dextrinpräparat ist das Präparat PD IX, wie aus der Fig. 9 zu erkennen ist. Fig. 9a wurde durch Adsorption von 45 mg Dextrin an 1250 π cmm Aktivkohle nach Vorbehandlung derselben mit 0,15 Proz. Ephedrin und Verdrängung durch 0,5 Proz. Ephedrin gewonnen. Bei dieser Analyse wurden 6 Proz. der Substanz nicht wiedergefunden. Der größere Teil der Gesamtsubstanz besteht aus Hexasacchariden, daneben sind erhebliche Mengen von Pentasacchariden, kleine Mengen eines Tetrasaccharids, aber auch höhere Homologe vorhanden. Der Verlust beruht vor allem auf unvollständiger Verdrängung der letztgenannten Komponenten. Die Adsorption von 30 mg Dextrin PD IX an 2500 π cmm mit 0,25 Proz. Ephedrin vorbehandelter Kohle und Verdrängung mit 0,5 Proz. Ephedrin führt zu Fig. 9b. 19 Proz. der Gesamtsubstanz besteht aus Pentasacchariden, 40 Proz. aus dem Hexasaccharid, während 38 Proz. der Substanz auf die beiden höheren Homologen fällt.

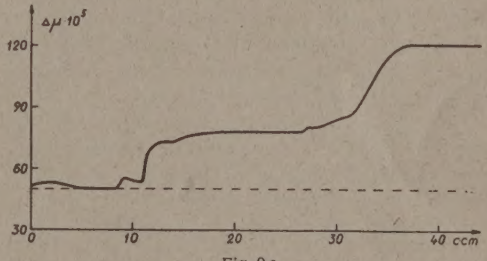


Fig. 9a

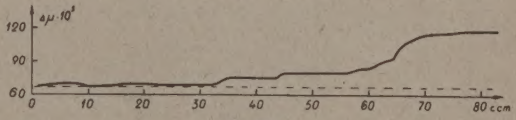


Fig. 9b

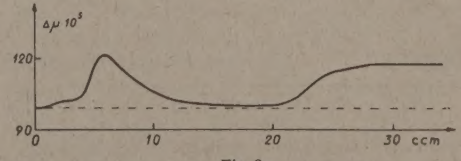


Fig. 9c

Wird schließlich die Adsorptionssäule mit 0,4 Proz. Ephedrin vorbehandelt, dann erhält man Fig. 9c.

Zusammenfassung.

Die Trennung und quantitative Analyse von Mono- bis Tetrasacchariden durch Adsorption an Kohle und Verdrängungsentwicklung mittels Ephedrin wurde beschrieben.

Das Auftreten von Verlusten wurde durch Vorbehandlung der Kohle mit einer 2- bis 10fach verdünnten Verdrängungsflüssigkeit beseitigt. Durch eine solche Vorbehandlung wird der Unterschied zwischen den Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Komponenten von Mischungen vergrößert und dadurch ihre Trennung erleichtert.

Drei verschiedene aus Mais- bzw. Kartoffelstärke durch Amylase erzeugte Grenzdextrine wurden analysiert. Tri- bis Hexasaccharide konnten nachgewiesen und voneinander getrennt werden.

* * *

Diese Arbeit wurde von „Svenska Nationalföreningen mot Tuberkulos" und „Knut och Alice Wallenbergs Stiftelse" finanziell unterstützt.

Schrifttum.

1. A. Tiselius, Kolloid-Z. **105**, 101 (1943).
2. G. Tanret, Bull. Soc. chim. (4) **13**, 176 (1913).
3. B. Örtenblad und K. Myrbäck, Biochem. Z. **303**, 335 (1940).
4. B. Örtenblad und K. Myrbäck, Biochem. Z. **307**, 123 (1941).
5. M. Macleod und R. Robison, Biochemical J **23**, 517 (1929).

Strukturmechanik zähelastischer Continua, IX.

Zur Frage der Hysteresis in rheonomen Systemen.

Von H. Umstätter (Ploesti, Rumänien).

(Eingegangen am 4. September 1943)

Vor einiger Zeit[1]) wurde über einen Fall anomaler Dispersion elastischer Scherungswellen berichtet. Trägt man nämlich den Logarithmus des Geschwindigkeitsgradienten gegen den Logarithmus des Tangentialdruckes auf, so erhält man *S*-förmig gekrümmte Kurven. Aus diesen folgt, daß die Viskosität bei extrem kleinen Tangentialdrucken und bei extrem hohen Tangentialdrucken einem konstanten Wert zustrebt. Der Verlauf einer Viskositäts-Geschwindigkeitsgradienten-Kurve zeigt daher alle Merkmale einer Dispersionskurve, sowohl was die Dimension des Geschwindigkeitsgradienten, der die Dimension einer Frequenz hat, als auch was das Auftreten eines Maximums anbelangt.

Für diese Darstellungsweise, die erstmalig von Philippoff[2]) in größerem Umfange angewendet wurde, hat der Verfasser eine Beziehung abgeleitet von folgender Form

$$\ln \frac{dv/dy - dv/dy_\infty}{dv/dy_0 - dv/dy_\infty} = \frac{\Delta y^2}{\mu \tau} \ln \frac{P - P_\infty}{P_0 - P_\infty}, \qquad (1)$$

worin

dv/dy = Geschwindigkeitsgefälle,
P = Tangentialdruck,
μ = kinematische Zähigkeit,
τ = Relaxationsdauer,
Δy = Extremalwert der Schichtdicke (Mizell-Dimension)

bedeuten. In dieser Gleichung wird für $dv/dy = 0$ auch $P = 0$, so daß $dv/dy = 0$ und ebenso $P_\infty = 0$ wird, falls die Flüssigkeit keine Fließfestigkeit (Anlaßwert) zeigt. Die Konstante $\Delta y^2/\mu\tau$ erweist sich nur in kleinen und großen Geschwindigkeitsbereichen als konstant. Sie ist in diesen Fällen praktisch gleich 1, so daß die Flüssigkeit dort eine Newtonsche Flüssigkeit ist.

Trägt man jedoch die Werte, die Philippoff z. B. an einer Lösung von Oppanol in Dekalin gefunden hat, genau auf, so findet man, daß die Werte in mittleren Geschwindigkeitsbereichen

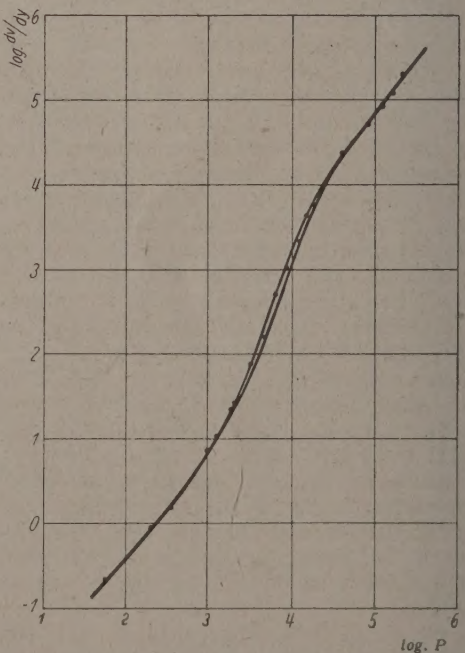


Fig. 1. Fließkurve einer 7,4 proz. Oppanollösung in Dekalin bei 20° C nach W. Philippoff. Streuung der Meßwerte in mittleren Bereichen.

[1]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **103**, 150, (1943).
[2]) W. Philippoff, „Viskosität der Kolloide" (Dresden 1942).

nicht nur ein Maximum für die Steilheit der Fließkurve ergeben, sondern auch stark streuen. Man kann in diesem Bereich zwei Kurven ziehen, die im Bereiche mittlerer Tangentialdrucke nahezu parallel laufen und bei höheren und niedrigeren Tangentialdrucken sich wieder vereinigen. Sie bilden also eine Schleife. Es ist nicht anzunehmen, daß die Genauigkeit in mittleren Meßbereichen geringer ist als bei extrem hohen und extrem niedrigen Tangentialdrucken. Wir müssen vielmehr annehmen, daß es sich hier um prinzipiell geringere Reproduzierbarkeiten handelt, weil sich hier schon die Zeitabhängigkeit der Viskosität bemerkbar macht. Um dies besser zu verstehen, greifen wir zurück auf die Maxwellsche Spannungsgleichung.

Das Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung.

Um hier dem Wunsch nach Anschaulichkeit zu folgen, soll an Hand von Raumdiagrammen untersucht werden, inwiefern sich die Scherspannung und damit die Viskosität ändert, wenn man sowohl die Schergeschwindigkeit als auch die Scherdauer in Betracht zieht.

In den Diagrammen 2, 3, 4, 5, 6, 7, sind als Abszissen die Zeit und die Geschwindigkeit, als Ordinate die Spannung aufgetragen. Man ersieht aus der Gleichung

$$F = E\tau\, ds/dt + C \cdot e^{-t/\tau}, \qquad (2)$$

worin

E = Scherelastizität,
τ = Relaxationsdauer,
ds/dt = Schergeschwindigkeit,
C = Konstante,
t = Zeit

bedeuten, daß die Scherspannung bei konstanter Zeit der Geschwindigkeit linear proportional ist, während sie bei konstanter Geschwindigkeit mit der Zeit exponentiell abfällt. Da auch C die Dimension von F haben muß, die für $v = 0$ verschwindet, so erhält man in F, v Ebene eine Gerade. Verformt man dagegen mit konstanter Geschwindigkeit $v = ds/dt$, dann erhält man in jeder F,t-Ebene eine fallende Charakteristik, die einem stationären Endwert zustrebt. Das ganze ergibt eine windschief gewölbte Fläche, die für diese Gleichung charakteristisch ist. Es sei bemerkt, daß hierbei für C ein Wert angenommen wurde, der sich ebenso aus Zähigkeitsspannungen herleitet, die erst bei endlichen Werten der Schergeschwindigkeit in Erscheinung treten. Das Diagramm gilt also nur für echte Flüssigkeiten. Es ist ohne weiteres denkbar, daß C auch einen Geschwindigkeits-unabhängigen Spannungsanteil enthält und mithin für $ds/dt = 0$ nicht Null wird. Das würde bedeuten, daß für $ds/dt = 0$ auch F noch einen endlichen Wert hat und mithin $F/v = \infty$ sein kann. Erst, bei unendlich langer Verformung würde $C \cdot e^{-t/\tau}$ dann verschwinden und für $F/v = \eta$ (Viskosität) einen endlichen Wert ergeben. Diese Erscheinung kennen wir als Thixotropie und wird zunächst nicht in den Kreis der Untersuchung gestellt. Auch wird, um die Darstellung nicht zu komplizieren, von der relativistisch invarienten Schreibweise der Maxwell-Gleichung zunächst Abstand genommen.

Dieses Diagramm ist nun aus verschiedenen Gründen interessant. Einmal weil man daran erkennt, warum man bisher so oft erfolglos versucht hat, die Maxwell-Gleichung zu beweisen. Zweitens weil man an ihm erkennt; wie es zu den sogenannten unreproduzierbaren Messungen kommt, bei denen man einmal höhere, ein andermal niedrigere Werte für die Viskosität findet, ohne daß man auch nur das geringste an den Versuchsbedingungen geändert hat. Alle diese Erscheinungen beruhen auf der Zeitabhängigkeit der Scherspannung. Es ist nämlich nicht möglich, die Zeit konstant zu halten. Jede Änderung der Schergeschwindigkeit beansprucht Zeit, während der sich die Viskosität spontan ändert, ohne daß wir etwas dagegen tun könnten. In welcher Weise sich nun die Geschwindigkeit oder auch die Scherspannung ändert, ist in den meisten Fällen als Funktion der Zeit gar nicht genau festgelegt. Sie unterliegt großer Willkür und kann nahezu beliebig gewählt werden. Im folgenden wurden einige interessante Fälle herausgegriffen, die Zahl derselben ließe sich noch weiter vermehren.

1. Die Geschwindigkeit nimmt mit der Zeit linear zu. Gleichförmig beschleunigte Bewegung. Sie wird in der v-, t-Ebene durch eine gerade Linie (gestrichelt gezeichnet) dargestellt. Den wirklichen Verlauf der Spannungsgeschwindigkeitskurve erhält man, wenn man von dieser Spur Lote errichtet, bis zu den Durchstoßpunkten der das Raumdiagramm begrenzenden Zustandsfläche. Man erhält die strichpunktierte Linie. Wie man daraus ersieht, nimmt die Spannung mit der Geschwindigkeit zunächst zu und später wieder ab. Rechnet man sich hieraus die Viskosität aus, so erhält man eine exponentiell abklingende Viskositätskurve als Funktion der Geschwindigkeit. Dies ist eine Erscheinung, die wir qualitativ nach Wo. Ostwald als Strukturviskosität bezeichnen.

2. Die Spannung ist konstant. Dies ist etwa durch ein angehängtes Gewicht realisierbar. Darstellbar ist es durch eine abszissenparallele Gerade in der F-, t-Ebene (in Diagramm 3 nicht gezeichnet). Errichtet man von dieser Ebene Lote bis zu den Durchstoßpunkten der Zustandsfläche (nicht gezeichnet), so erhält man die

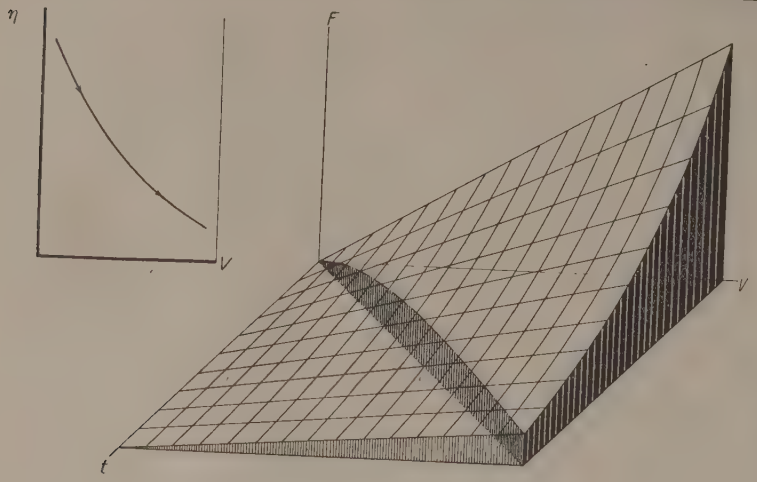


Fig. 2

Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung. Konstante Beschleunigung.

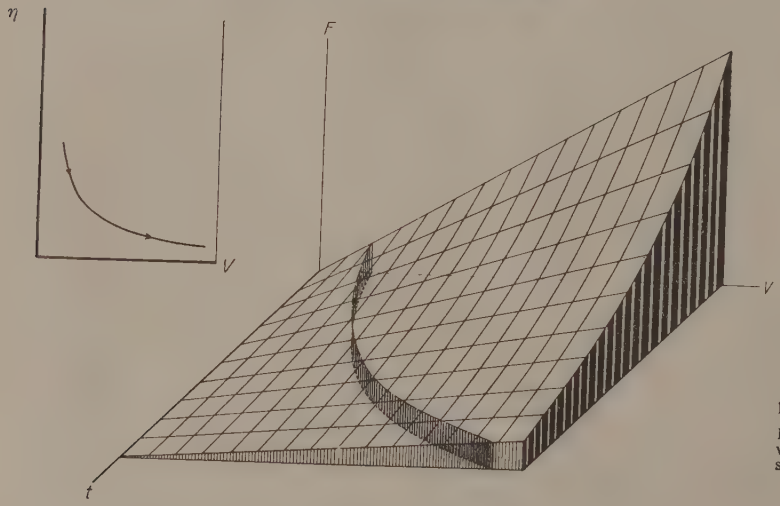


Fig. 3

Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung. Konstante Scherspannung.

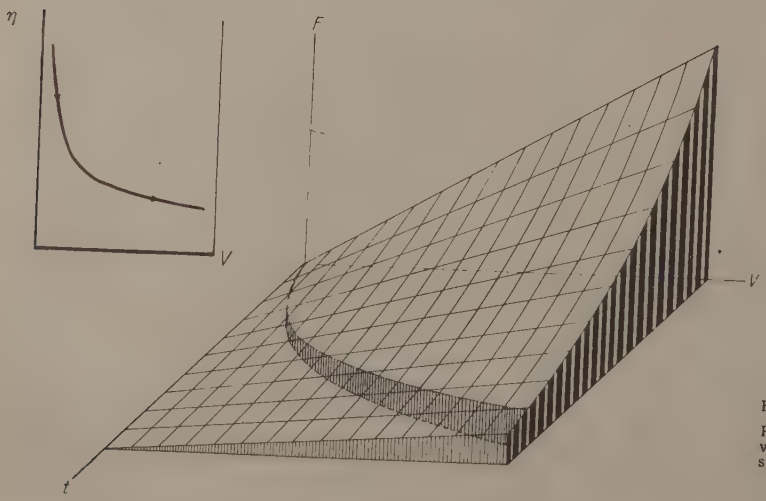


Fig. 4

Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung. Konstanter Spannungszuwachs.

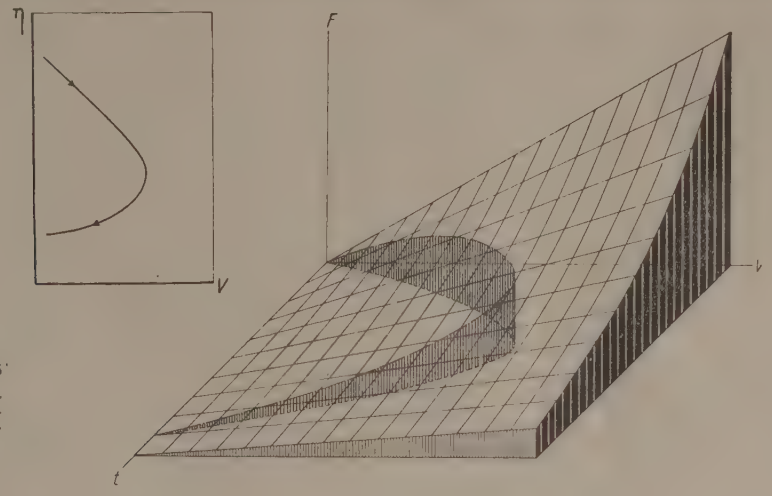


Fig. 5

Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung. Sinusförmige Geschwindigkeitsänderung.

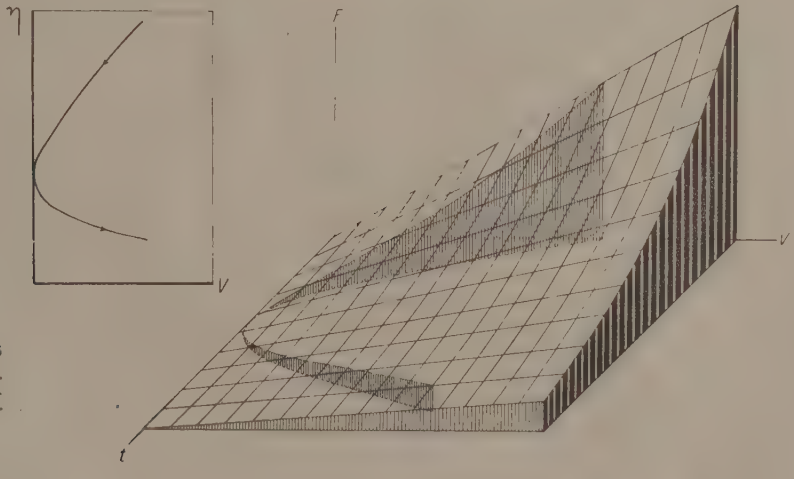


Fig. 6

Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung. Sinusförmige Geschwindigkeitsänderung.

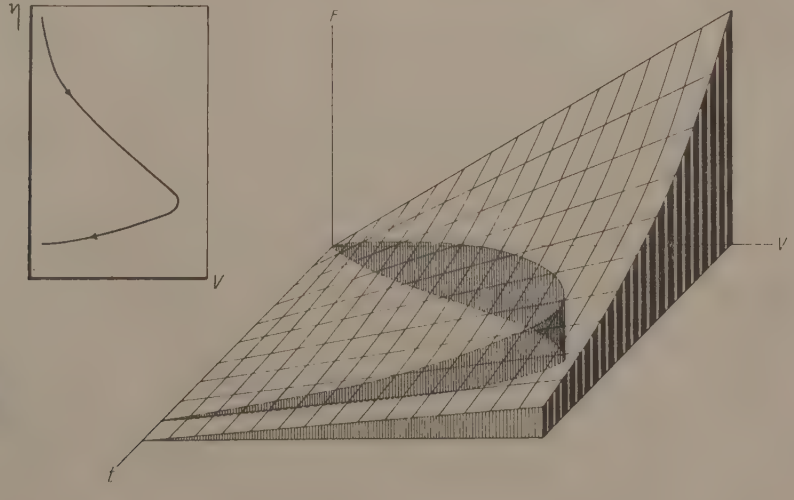


Fig. 7

Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung. Sinusförmige Spannungsänderung.

strichpunktierte Linie, von der aus man Lote auf die v-, t-Ebene fällen kann. Man erhält dann eine exponentiell gekrümmte Linie (gestrichelt gezeichnet), die nicht durch den Nullpunkt geht. Auch hier ergibt die Errechnung der Viskositätswerte abfallende Kurven als Funktion der Geschwindigkeit.

3. Die Spannung nehme als Funktion der Zeit zu. Darstellbar durch eine Gerade in der F-, t-Ebene, die durch den Nullpunkt geht (nicht gezeichnet). Auch hier ergibt die Projektion auf die Zustandsfläche die strichpunktierte Linie, die durch Lotung auf die v-, t-Ebene die gestrichelte Kurve ergibt. Die Errechnung der Viskosität ergibt eine noch steiler abfallende Viskositätsgeschwindigkeitskurve.

4. Die Geschwindigkeit nimmt zeitlich zu und wieder ab. In Diagramm 5 wurde angenommen, daß dies sinusförmig erfolgt. Ausführbar etwa durch eine mittels Pleuelstange von einer Kreisscheibe auf die Lineare übersetzte Bewegung. Man erhält in der v-, t-Ebene die gestrichelte, durch Lotung auf die Zustandsfläche die strichpunktierte Linie. Die Errechnung der Viskosität ergibt eine Schleife, wonach die Viskosität mit steigender Geschwindigkeit abfällt und bei Abnahme der Geschwindigkeit weiter abnimmt.

5. Die Geschwindigkeit ändert sich sinusförmig mit der Zeit, jedoch beginnend mit hohen Geschwindigkeiten. In der v-, t-Ebene dargestellt durch die gestrichelte Linie, in der Zustandsfläche durch die strichpunktierte Linie. Die Errechnung der Viskosität ergibt wieder eine Schleife, jedoch nimmt jetzt die Viskosität mit fallender Geschwindigkeit ab und mit steigender Geschwindigkeit, wenn auch flacher, weiter ab. Es ist also nur eine Frage der Art der Beanspruchung, ob eine Flüssigkeit ihre Viskosität mit der Schergeschwindigkeit vergrößert oder verkleinert.

6. Schließlich kann man auch die Spannung sich noch sinusförmig geändert denken. Man erhält dann durch Lotung und Berechnung der Viskosität eine Schleife, die noch steilere Knikkungen zeigt als die bei sinusförmiger Änderung der Geschwindigkeit.

Man kann sich dann auch noch die Geschwindigkeit als Funktion der Zeit exponentiell geändert denken. Auch hierdurch erhält man charakteristische Viskositätsgeschwindigkeitskurven, die von Wo. Ostwald in ihrem prinzipiellen Verlauf aufgefunden wurden. Was die Kurven jedoch anschaulich zeigen, ist, daß die Maxwell-Gleichung zwanglos sowohl eine Vergrößerung als auch eine Verkleinerung der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit deuten kann.

Die letztere Erscheinung wurde von Wo. Ostwald als Strukturviskosität, die erstere als Solrheopexie bezeichnet[3]).

Was an diesen Schleifen jedoch auffällt, ist, daß sie für $v = 0$ stets auch $F = 0$ ergeben, und zwar stets endliche Werte der Viskosität. Wie die Fließkurve der Oppanollösung zeigt, münden die Schleifen bei extrem hohen und extrem niedrigen Werten des Tangentialdruckes in ein und dieselbe Kurve. Das bedeutet, daß bei solchen Systemen die Viskositäten gleich werden müssen. Besser sieht man dies an den Fluiditätsdiagrammen.

Das Fluiditätsdiagramm.

Trägt man die Fluiditätswerte der Philippoffschen Fließkurve als Funktion des Tangentialdruckes auf, so erhält man einen Kurvenzug, der der jungfräulichen Magnetisierungskurve[4]) des Eisens ähnlich sieht (Fig. 8). Wie schon erwähnt, kann man in mittleren Meßbereichen zwei Kurven finden, die für große und kleine Tangentialdrucke in eine Kurve übergehen. Die Hysteresiskurve ist also gekennzeichnet durch das Fehlen einer remanenten Fluidität (Thixotropie) und einer Koerzitivkraft (Fließfestigkeit). Die Hysteresischleife der Flüssigkeiten ähnelt also nicht nur in bezug auf die Dispersionskurven in ihrem Verhalten den Dielektriken, sondern auch die rheonome Hysteresis entspricht der dielektrischen Hysteresis.

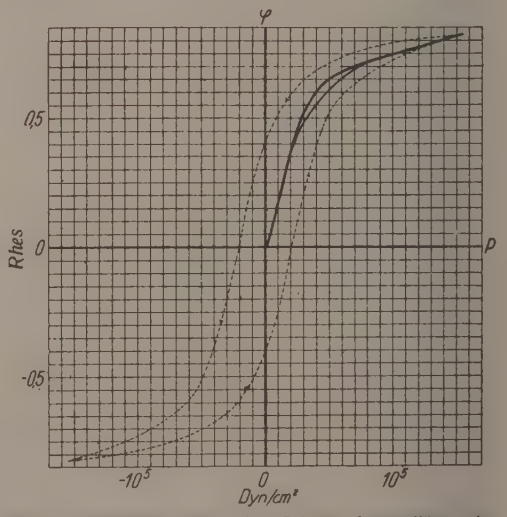


Fig. 8. Fluiditätsdiagramm einer 7,4 proz. Oppanollösung in Dekalin bei 20°C nach Messungen von W. Philipoff.

[3]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 43, 210 (1927).
[4]) R. Auerbach, Z. Physik 66, 419 (1930).

Tabelle I.

Tangential-druck = Dyn/cm²	Geschw.-Gradient 1/sec	Viskosität g/cm · sec	Fluidität cm · sec/g
28	0,10	280	0,003573
59,5	0,22	270,5	0,003705
106,5	0,43	246,4	0,004061
109	0,43	253,3	0,00395
192	0,89	215,6	0,00465
340	1,54	220,7	0,003535
441	2,25	205,0	0,00488
672	4,20	160,1	0,00625
950	7,40	128,3	0,00780
1250	11,10	113,7	0,008885
1830	22,9	79,9	0,01252
2040	27,0	75,6	0,01323
3060	78,5	39,0	0,02564
4080	163	25,0	0,0400
6120	510	12,0	0,08345
6150	500	12,3	0,0814
8200	1060	7,74	0,1217
11500	2210	5,20	0,1923
14300	4250	3,65	0,2740
18100	5720	3,164	0,3160
25850	11900	2,172	0,4608
38800	23800	1,630	0,6140
51700	31800	1,625	0,6160
51700	34000	1,520	0,6585
77800	53000	1,468	0,682
116000	74500	1,556	0,643
116000	87000	1,332	0,741
155000	128000	1,216	0,826
207000	210000	0,986	1,014

Trägt man diese Fluiditätswerte als Funktion gegen die Tangentialdrucke auf, so erhält man in der Tat eine *S*-förmig gekrümmte Kurve, wie man sie von den Spannungs-Dehnungsdiagrammen des Kautschuks her kennt.

Es sei bemerkt, daß die beiden letzten Werte, bei denen sich, wie Philippoff selbst bemerkt, wahrscheinlich Erwärmung durch innere Reibung bemerkbar macht, nicht im Diagramm eingezeichnet wurden.

Das soll natürlich nicht heißen, daß es eine Hysteresisschleife von der Art der ferromagnetischen Hysteresis nicht gibt. Bei manchen

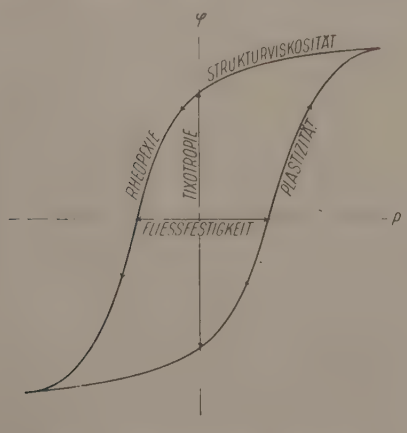


Fig. 9. Fluiditätsdiagramm schematisch.

Systemen kann die Kurve ohne Zweifel auch so verlaufen, wie die gestrichelte Kurve dies andeutet. Bei einer solchen Kurve unterscheiden wir folgende Äste:

a) den Strukturast, der gekennzeichnet ist, durch abnehmende Fluidität mit abnehmendem Tangentialdruck;

b) den Rheopexieast, durch abnehmende Fluidität bis zur Erstarrung bei entgegengerichteter Zunahme des Tangentialdruckes;

c) den Plastizitätsast, gekennzeichnet durch zunehmende Fluidität nach Überwindung einer gewissen Fließfestigkeit;

d) die jungfräuliche Kurve, die nur bei vollständig spannungsfreiem Zustande, also nur bei echten Flüssigkeiten aufgenommen werden kann.

Darüber hinaus unterscheidet man noch die beiden Ordinatenabschnitte für Thixotropie und die Abszissenabschnitte für die Fließelastizität. Die Thixotropie ist somit die Zunahme der Fluidität nach Verformung bis an die Proportionalitätsgrenze (*HP*-Gebiet) und vollständiger Entspannung bis zur Ruhe. Die Fließfestigkeit dagegen ist derjenige Tangentialdruck, der erforderlich ist, um den Erstarrungszustand gerade zu überwinden. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß es sich hier nur um eine formale Darstellung handelt, mit dem Ziel, die Verschiedenheit rheologischer Eigenschaften einheitlich zu beschreiben. Eine negative Fluidität ist im Gegensatze zur magnetischen Induktion physikalisch sinnlos. Auch haben Fluidität und Tangentialdruck nicht wie bei der magnetischen Hysteresis Feldstärke und Induktion die gleiche Dimension. Eine vollkommene Analogie ist nur für den festen Körper möglich, wo die der Remanenz entsprechende, bleibende Dehnung nicht schon nach kurzer Zeit abklingt, wie die Thixotropie, sondern bestehen bleibt, wie der remanente Magnetismus ferromagnetischer Stoffe.

Das Spannungs-Dehnungsdiagramm.

Um auch hier zu brauchbaren Ansätzen zu gelangen, geht man von der Newtonschen Definitionsgleichung der Viskosität aus

$$P = \eta\, dv/dy, \tag{3}$$

worin

P = Tangentialdruck,
μ = Viskosität,
dv/dy = Geschwindigkeitsgefälle

bedeuten. Da nach Maxwellscher Auffassung die Viskosität zusammengesetzt ist aus

$$\eta = E \cdot \tau, \tag{4}$$

Scherelastizität E und der Relaxationsdauer τ folgt

$$P = E\tau \frac{d^2 s}{dy \cdot dt}, \tag{5}$$

oder da der Tangentialdruck mit der Scherspannung in folgender Beziehung steht

$$P \cdot y = dF \tag{6}$$

folgt

$$dF \int \frac{dt}{\tau} = E \int d^2 s \tag{7}$$

und nach Integration

$$dF \cdot \ln t \cdot \tau = E \cdot ds \tag{8}$$

oder

$$F = \frac{E \cdot S}{\ln t/\tau}, \tag{9}$$

das bedeutet, daß die Scherspannung nur dann der Scherverformung S linear proportional ist, wenn dies keine Zeit beanspruchen würde. Nachdem aber jeder Vorgang, also auch der einer Scherung Zeit beansprucht, kommt man auch hier nur zu den wirklichen Spannungswerten, wenn man diese zeitlich, d. h. durch Auswertung der Raumdiagramme ermittelt. Ein solches Raumdiagramm ist aber wesentlich verschieden von dem der Maxwellschen Gleichung. Erstens weil die Spannung sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Ist nämlich t kleiner als die Relaxationsdauer, dann ist F negativ bzw. S negativ. Das bedeutet, daß die Spannung bestrebt ist, die Verformung S wieder rückgängig zu machen. Dauert dagegen die Zeit t länger an als τ, dann wird F positiv wie bei der Maxwellschen Gleichung. Es ist leicht einzusehen, daß für t unendlich auch S unendlich werden muß und dann die Aussagen

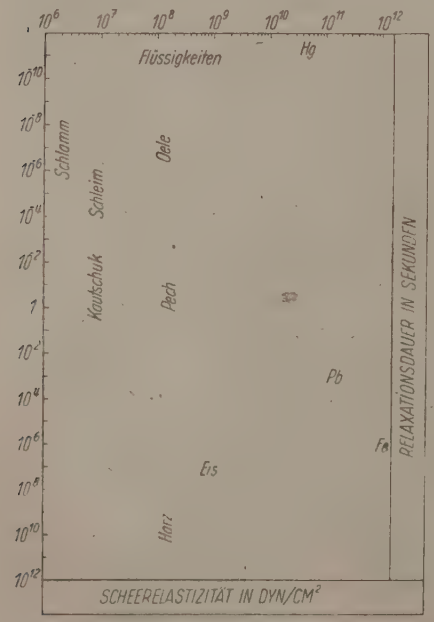


Fig. 10. Systematische Übersicht über Zähigkeitsfaktoren.

der Gleichung unbestimmt werden. Ihr Wert ist dann eben nur noch bestimmt, wenn man ds/dt kennt, wofür dann die Maxwell-Gleichung gilt. Wir sehen, daß man in beiden Fällen Grenzgesetze hat. Die Maxwellsche Spannungsgleichung gilt nur für Systeme, in denen eine dauernde Verformung mit konstanter Geschwindigkeit möglich ist, das sind Flüssigkeiten. Die integrierte Newton-Gleichung dagegen gilt nur für Verformungszeiten von der Größenordnung der Relaxationsdauer. Ist die Zeit weit länger als τ, dann verläuft $\ln t/\tau$ bereits so flach, daß man eine Zeitabhängigkeit der Scherspannung kaum bemerkt. Feste Körper haben nun infolge ihrer hohen Viskosität stets sehr lange Relaxationszeiten. Die für Versuchszwecke zur Verfügung stehende Zeit ist daher meist weit geringer als τ. Daraus folgt, daß man in solchen kurzen Zeiten einen festen Körper nicht zum Fließen bringen kann. Dies gelingt auch mit den stärksten Schubkräften nicht, da, für t kleiner als τ, F stets negativ bleibt. Beansprucht man aber den Körper dennoch, so geht er zu Bruch, wenn die Scherspannung größer ist als $E.S.$ Die Größen F und $E.S.$ haben somit die gleiche Dimension. Trägt man also die Dehnung als Funktion der Spannung auf, so erhält man Kurven von der gleichen Art wie die schon erwähnten Fluiditätskurven als Funktion des Tangentialdruckes. Auch hier wird anfangs die Dehnung der Spannung proportional gehen und später immer flacher verlaufen. Geht man dann langsam mit der Spannung zurück, so geht auch die Dehnung zurück. Sie kehrt jedoch nicht bis zu dem Wert Null zurück, sondern es bleibt eine bleibende Dehnung zurück, die erst bei Aufwand von Schubkräften in entgegengesetzter Richtung vollständig verschwindet. Diese Kurve ist dann auch streng symmetrisch und eine negative Dehnung hat ebenso einen Sinn wie eine negative Spannung, da sie beide gerichtet sind.

Es ist klar, daß diese beiden Beziehungen 9. und 2. entweder aus der Newtonschen Gleichung abgeleitet sind, oder in diese übergehen. Gleichung 9 kann daher auch auf Flüssigkeiten angewendet werden, wenn man in den allerdings sehr kurzen Zeiten von $t = \tau$ operiert. Bei Newtonschen Flüssigkeiten beträgt $\tau = 10^{-12}$ sec, somit ist es aussichtslos, bei solchen Systemen irgendwie eine Fließfestigkeit oder Thixotropie zu finden. Bei festen Körpern liegen die Relaxationszeiten bis 10^{12} sec, d. h. in der Größenordnung von dreißigtausend Jahren. Somit gibt es auch Körper, bei denen es aussichtslos ist, diese zum Fließen zu bringen. Dazwischen liegt ein ungeheuer weiter Bereich von Relaxationszeiten, die noch beide Eigenschaften, d. h. die der Flüssig-

keiten als auch die der festen Körper zeigen können, je nachdem man sie beansprucht. So ist es z. B. zu beobachten, daß Glasscheiben, die seit Jahrzehnten in Museen standen, unten dicker als oben sind, d. h. eine Fließbewegung ausgeführt haben. Andererseits müßte es möglich sein, kolloide Lösungen mit Relaxationszeiten von einigen hundertstel Sekunden mittels des Hochfrequenzviskosimeters noch fließelastisch, bzw. thixotrop zu finden. Freilich wären hierzu Oszillographen nötig, die uns Augenblickswerte der Spannung in so kurzen Zeiten noch aufzeichnen könnten.

Man ersieht daraus, daß sich die anscheinend so mannigfaltigen strukturmechanischen Eigenschaften der Materie auf drei Grundeigenschaften zurückführen lassen:

Scherelastizität,
Relaxationsdauer,
Schichtdicke (Extremalwert).

Sie bestimmen im wesentlichen die Eigenschaften wie:

Viskosität, Festigkeit, Härte, Duktilität, Sprödigkeit, Plastizität, Elastizität, Konsistenz, Schlüpfrigkeit.

Eine Fülle elementarer Eigenschaften der Materie, die wir heute nur zum geringsten Teil definieren, geschweige denn in ihrer physikalischen Dimension festlegen können. Schon der einfache Zerreißversuch mit der Einschnürung des Materials ist ein weit komplizierterer Vorgang, als er vereinfacht durch die Einführung der Poissonschen Querkontraktionszahl dargestellt wird. Die Spinnbarkeit kolloider Substanzen, ein technisch höchst wichtiger Vorgang, wird ohne tieferes Eindringen in den Mechanismus der Einschnürung kaum einer befriedigenden Lösung entgegengehen.

Die Schmierfähigkeit unserer Gleitöle ist ein bis heute noch ungelöstes Problem. Ein Versuch, diesen Begriff durch Berücksichtigung der Strukturviskosität klarer zu definieren, ist bisher noch nicht unternommen worden[5]). Es ist nämlich bei dem weiten Bereich von Relaxationszeiten sicher möglich, Substanzen zu finden, deren Viskosität in den weiteren Stellen des Schmierspaltes so hoch ist, daß auch dort noch ein merklicher hydrodynamischer Auftrieb möglich erscheint, während die Viskosität dann in den dünneren Stellen des Schmierspaltes so niedrig ist, daß dort ein nur stumpferes Druckmaximum auftritt. Auf diese Weise kann das hydrodynamische Druckdiagramm so verzerrt werden, daß eine gleichmäßigere Verteilung des Lagerdruckes auf die ganze Lagerschale ermöglicht wird. Solch ein Schmiermittel würde auch das negative Druckmaximum soweit abzustumpfen erlauben, daß ein Zerreißen des Filmes weniger zu befürchten ist. Freilich darf die Relaxationsdauer hierbei nicht so groß sein, daß sich eine Hysteresisschleife von solcher Breite ausbildet, die eine sofortige Anpassung der Viskosität nach plötzlicher Verminderung des Tangentialdruckes verzögert. Das würde die Blasenbildung noch begünstigen. Ausführlicher hierüber soll später berichtet werden.

Allenfalls ist der Flächeninhalt einer solchen Schleife ebenso wie beim Magnetismus ein Maß für die verlorengegangene Energie und soll ebenso wie bei Kautschuk[6]) möglichst gering gehalten werden.

Die Energieverluste machen sich auch hier als fühlbare Wärme bemerkbar. Ein Unterschied besteht allerdings. Bei molekulardispersen Stoffen, bei denen die Relaxationsdauer verschwindend klein ist, ist die Wärme infolge des plötzlichen Abklingens der Spannungen eine zeitlose Begleiterscheinung der Reibung. Anders bei kolloiddispersen System; hier kann geraume Zeit vergehen, bis die Spannungen vollständig abgeklungen sind. Da die Relaxationszeiten solcher Systeme Tage und Jahre betragen können, wird die Arbeit innerhalb der uns zur Verfügung stehenden Beobachtungszeit nicht vollständig in Wärme verwandelt, sondern bei nicht umkehrender Beanspruchung zum Teil als elastische Energie gespeichert. Diese wird erst in endlos langen Zeiten abgegeben oder erst nach Temperatur Erhöhung entspannt (Thermorückfederung). Solche Systeme sind daher nicht geeignet, um die Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit zu demonstrieren. Wenn wir daher sagen, daß Arbeit restlos in Wärme verwandelbar ist, so gilt dies nur für Systeme mit beliebig kurzer Relaxationsdauer oder bei beliebig langer Beobachtungsdauer.

Dies ist meist nicht der Fall bei biologisch wichtigen Kolloiden innerhalb biologisch begrenzter Beobachtungszeiten.

Zusammenfassung.

1. Fließkurven zeigen in mittleren Bereichen des Tangentialdruckes weniger reproduzierbare Messungen als bei extrem niedrigen oder extrem hohen Werten des Tangentialdruckes.

2. Es läßt sich zeigen, daß es sich hier um zähelastische Hysteresiserscheinungen handelt, die nicht unbedingt auf Meßfehler zurückgeführt werden müssen, sondern prinzipieller Natur sind.

3. An Hand des Raumdiagrammes der Maxwell-Gleichung wird gezeigt, daß diese Hysteresisschleifen charakterisiert sind durch das Fehlen

[5]) Kiesskalt, Z. V.D.I. **87**, Nr. 21/22 (1943).

[6]) Berl. D'Ans „Chemisch technische Untersuchungsmethoden", Erg., **3**, 395 (1940).

von Remanenz (Thixotropie) und Koerzitivkraft (Fließfestigkeit), was nur bei Flüssigkeiten möglich ist.

4. Die Hysteresisschleifen der festen Körper weisen in ihren Spannungs-Dehnungsdiagrammen eine bleibende Dehnung auf und haben einen bestimmten Anlaßwert (Fließfestigkeit).

5. Daraus ergibt sich, daß sich die Elementareigenschaften der Materie in strukturmechanischer Hinsicht auf drei Grundkonstanten, Scherelastizität, Relaxationsdauer und Extremalwert der Schichtdicke, zurückführen lassen.

* * *

Herrn Dr. W. Philippoff vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie danke ich für die Überlassung der Messungsergebnisse.

Über den Lösungszustand der Viskose.

J. J. Stöckly (Zürich, Schweiz).)* (Eingegangen am 11. August 1943)

Unter allen Stadien der Herstellung von Viskosegebilden sind die Vorgänge des Sulfidierens, Auflösens, Wiederausfällens und insbesondere auch der Lösungszustand selbst noch am allerwenigsten aufgeklärt. Die röntgenographischen Methoden haben zwar beim Studium der Zellulose und Alkalizellulose vorzügliche Dienste geleistet, aber von der Sulfidierung ab nahm ihre Fruchtbarkeit und Sicherheit ab, was wegen des breiigen und flüssigen Zustandes der Materie und ihrer fortgesetzten Umwandlung verständlich ist. Immerhin hat man dann auf Grund der bei Zellulose und Alkalizellulose gewonnenen Ergebnisse versucht, auch die Lösungszustände der Viskose zu deuten. Hierbei hat man besonders in Zweifelsfällen auch der alten vielgestaltigen Mizellartheorie einen erheblichen Einfluß eingeräumt. Andererseits sind fundamentale Ergebnisse durch Synthese und Viskositätsmessungen an sehr verdünnten Lösungen zutage gefördert worden, welche dazu Anreiz gaben, auch gewisse Aussagen über den Lösungszustand in den abweichenden, sehr viel konzentrierteren technischen Spinnlösungen wie der Viskose zu machen. Diese beiden Wege aus zwei verhältnismäßig gesicherten Gebieten heraus ins weniger bekannte Gebiet der technischen Viskoselösungen führten nicht einwandfrei zusammen[1]). Es traten Widersprüche und erhebliche Meinungsverschiedenheiten auf. Es dürfte daher nützlich sein, neuerdings zu überlegen, was von den gewonnenen Erfahrungen und Vorstellungen auch bei der Erklärung der Sulfidier-, Auflöse-, Nachreife- und Zersetzungsprozesse brauchbar erscheint, und inwieweit neue Vorstellungen weiter führen, die Widersprüche auflösen und ein einheitliches Bild ermöglichen könnten.

1. Bisherige Vorstellungen über den Lösungszustand der Viskose.

Über die wissenschaftlichen Meinungsverschiedenheiten bezüglich der Form, in welcher Zellulose und Zelluloseverbindungen wie Celluloseester- und -äther in Lösung gehen bzw. wie sich die Körper im Lösungszustand befinden, hat Lieser eine übersichtliche Zusammenstellung gegeben[2]). Danach kann man 3 Gruppen unterscheiden:

I. Die Zellulosemizelle bleiben, wenn kein chemischer Abbau (d. h. keine Kettensprengung) stattfindet, beim Lösungsvorgang erhalten. (Mizellare Lösung: Nägeli, R. O. Herzog u. a.)

II. Die Zellulosemizelle werden bei der Auflösung vollkommen zerstört (Längsspaltung unter Aufhebung der Nebenvalenzkräfte zwischen den Kettenmolekülen) und die Zellulöselösung enthält die isolierten und voneinander unabhängigen Makromoleküle. (Molekulare Lösung: Staudinger u. a.)

III. Die Zellulosemizelle bleiben bei der Auflösung der Zellulose erhalten oder sie werden zerstört, in Abhängigkeit von den besonderen Umständen, z. B. der Art des Lösungsmittels, des Polymerisationsgrades, der Temperatur, der Konzentration. (Mizellare oder übermolekulare Lösung: Kurt H. Meyer, H. Mark und anscheinend auch Lieser u. a.)

Es darf beigefügt werden, daß die Ansichten in Wirklichkeit wohl vielfach nicht so kraß voneinander abweichen, wie es die obige Darstellung und oft sogar die eigene Ausdrucksweise der Vertreter erscheinen läßt. Auch ist das Ganze noch im Fluß und in manchen Fragen ist eine deutliche Annäherung der Ansichten zu beobachten. Bisweilen spielen auch Mißverständnisse eine gewisse Rolle. So hat Staudinger die

*) Unser langjähriger Leiter stellt uns seine reichen Erfahrungen laufend zur Verfügung. Wir halten seine Gedanken über den Lösungszustand der Viskose für so wertvoll, daß wir sie einem größeren Kreise zugänglich machen möchten. — „Forschungsinstitut und Patentzentrale der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G."

[1]) P. H. Hermans, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe von Röhrs, Staudinger und Vieweg (München 1942), 18.

[2]) Th. Lieser, Über die Lösungszustände der Zellulose, Kolloid-Z. 81, 234 (1937).

Unabhängigkeit und Freibeweglichkeit der Makromoleküle im wesentlichen doch nur für seine sehr verdünnten Lösungen angenommen, d. h. für jenes Gebiet der Verdünnung, welches ihm die Möglichkeit bot, über die Moleküldimensionen bzw. den Polymerisationgrad sehr nützliche Aussagen zu machen. Selbstverständlich stellt jenes Verdünnungsgebiet aber nur eine Art Grenzfall dar, und schon bei der sognenannten Grenzkonzentration hört auch nach Staudingers Ansicht[3]) die freie Beweglichkeit auf.

Die Theorien I und teilweise auch III nach der obigen etwas gewaltsamen Einteilung versuchen die alte Vorstellung von dem zusammenhängenden, mehr oder weniger kristallinen Mizell auch noch für den Lösungszustand zu retten. Die Vorstellungen nach II. und teilweise auch III. schließen sich mehr an Befund und Rechnungen an, die bei sehr verdünnten Lösungen festgestellt und gemacht worden sind. Alle diese Vorstellungen können für konzentrierte technische Viskosen als Arbeitshypothesen nicht befriedigen und führen, worauf zum Teil auch schon Lieser aufmerksam gemacht hat, zu Widersprüchen.

So liefert die Vorstellung II. bei ihrer Ausdehnung auf technische Viskose keine zureichende Erklärung dafür, daß das Zellulosehydrat unmittelbar nach der Ausfällung wieder kristalline Eigenschaften zeigen soll. Es ist nicht einzusehen, wie die einzelnen Molekülketten, wenn sie in der Spinnlösung wirr durcheinander liegen sollten, in einem einzigen Augenblick zu Bündeln mit parallelorientierten Elementen ausgerichtet werden könnten, zumal bei einer solchen Neuordnung voraussichtlich erhebliche Reibungswiderstände zu überwinden wären. Die Parallelorientierung der Makromoleküle in der Viskose muß daher schon vor dem Verspinnen vorhanden sein.

Andererseits ist es für den Viskosetechniker schwer denkbar, daß die ursprünglichen Kristallite oder auch sonstige feste Aggregate der Zellulose in der Viskose erhalten bleiben, weil sonst die hohe Festigkeit des erzeugten Fadens kaum zu verstehen wäre. Bei der Ausfällung einer wesentlich mizellhaltigen Lösung würde voraussichtlich eine Art Sinterprodukt von großer Porosität, geringer Verschmelzung, aber erheblicher Brüchigkeit und Zerreiblichkeit anfallen. Einige Forscher haben denn auch im richtigen Vorgefühl dieser Konsequenzen gewisse Fransen angenommen, d. h. eine Aufspaltung oder Defibrillierung der Oberfläche und hauptsächlich der Enden der als länglich gedachten Mizelle. Andere wiederum gingen bereits so weit, eine stellenweise Einlagerung von Quell- und Lösungsmitteln in einzelnen Partien der Mizelle im Lösungszustand vorauszusetzen. Der Mizellbegriff hat so die verschiedensten Wandlungen durchgemacht, ohne auf dem vorliegenden Gebiet der Zelluloselösungen je zu genügen. Anscheinend sind die Makromoleküle in technischer Viskose, mit eventueller Ausnahme von verschwindenden Resten, entgegen den Theorien I. und III. nicht kristallin oder auch nur sonstwie starr zu Mizellen verbunden, aber entgegen den Theorien II. und III. auch nicht freibeweglich.

2. Arbeitshypothese betreffend den Lösungszustand technischer Viskose und eventuell auch anderer Spinnlösungen.

Nachstehend wird eine in der Lehre von den Zelluloselösungen und insbesondere auch der Viskose anscheinend noch nicht übliche Vorstellung entwickelt, die an die Stelle der Begriffe des freibeweglichen Einzelmoleküls einerseits und des mehr oder weniger komplizierten Mizells andererseits treten soll. Es handelt sich hierbei weniger um die Beschreibung eines neuen in Lösung befindlichen Zelluloseeinzelgebildes als um diejenige einer neuartigen Zustandsform. Letztere soll als „Zelluloseketten-Mischkörper" oder kürzer als „Kettenmischkörper" bezeichnet werden. Um das Zustandekommen, den Aufbau und das Verhalten eines Zelluloseketten-Mischkörpers zu beschreiben, erscheint es zweckmäßig, von 3 schon bekannten Begriffen: dem der Mesophasen, der Myelinfiguren und der Stäbchenmischkörper auszugehen.

Mesophasen[4]). Hiermit wird der Aggregatszustand eines einheitlichen Stoffes, und zwar ein mesomorpher oder Zwischenaggregatszustand bezeichnet, der zwischen dem kristallinen und dem amorphen Aggregatszustand gelegen ist. Bei der heute bevorzugten Definition des Aggregatszustandes geht man nicht von der Größe der zwischen den Molekülen tätigen Kräfte, d. h. nicht den zufälligen Festigkeitseigenschaften, sondern ausschließlich von den Symmetrieeigenschaften, d. h., von der gegenseitigen Lagerung der Moleküle aus. Der kristalline Zustand ist dadurch charakterisiert, daß man von der Lage irgendeiner Atomgruppe zu der einer gleichwertigen nur durch periodische Überführungsbewegungen (Translatationen und Rotationen) gelangen kann, während im Fall des amorphen Zustandes (Gläser oder Gase) die

[3]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Die Wissenschaft, Einzeldarstellungen aus der Wissenschaft und der Technik, **93**, 83, Z. 9—11 v. u. (Braunschweig 1941).

[4]) H. Zocher und V. Birstein, Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen, Z. physik. Chemie A **141**, 413 und **142**, 113 (1929), sowie dort verzeichnete ältere Literatur.

Überführungsbewegungen an keine Periodizitäten gebunden sind. Die Zwischenaggregatszustände oder Mesophasen nehmen eine Mittelstellung ein, insofern einzelne Überführungsbewegungen periodisch und die restlichen bloß statistisch-gleichförmig sind. Der Mesophasenzustand findet sich vielfach unter bestimmten Temperaturbedingungen bei Körpern mit kettenförmigen Molekülen und so z. B. bei den sogenannten flüssigen Kristallen. Kristalle aus parallel gelagerten kettenförmigen Molekülen können beim Erwärmen in den Mesophasenzustand und schließlich in den amorphen Zustand übergeführt werden. Wenn beim Erwärmen des Kristalls der feste und periodische Abstand unter den parallelen Kettenmolekülen verloren geht und die letzteren außerdem um ihre eigene Achse drehbar werden, so spricht man von smektischen und wenn sie außerdem bei eventuell noch höherer Temperatur in ihrer Längsrichtung statistisch-gleichförmig verschiebbar werden, vom nematischen Mesophasenzustand. Werden derartige Mesophasengebilde noch höher erhitzt, bis die thermische Abstoßung alle Attraktion überwindet, so geht der Körper in letzter Stufe in den amorphen Zustand über. Jeder Umwandlungsstufe pflegt man eine bestimmte Umwandlungs- oder Schmelzwärme zuzuschreiben.

Myelinfiguren[5]). Sie wurden zuerst in der Natur bei Nerven mit sogenannten Myelinscheiden beobachtet, können aber auch künstlich auf mannigfache Art, z. B. aus Letzithin und Wasser erzeugt werden. Sie sind doppelbrechend aber im Gegensatz zu Mesophasen zwei- oder mehrphasige Gebilde von schlauchartiger oder sonstwie abenteuerlicher Gestalt. Hierbei ist die eine Komponente eine amorphe Flüssigkeit, wie z. B. Wasser, während die andere aus kettenförmigen Molekülen besteht, die gegen das eine Ende lipophilen und gegen das andere hydrophilen Charakter aufweisen. Ein solches Molekülgemisch ordnet sich unter der Einwirkung der gegenseitigen Anziehungs- und Abstoßungskräfte derart, daß die Ketten Schichten von smektischem Aufbau formieren, wobei die hydrophilen Köpfe nach außen in die Wasserphase gerichtet sind. Viele solcher Schichten können sich nebeneinander ausbilden, weshalb man trotz der Kürze der einzelnen Ketten bzw. Dicke der einzelnen Schichten dann doch ein vielschichtiges Gebilde von mikroskopischer Mächtigkeit vor sich hat. Die letzteren zeigen eine chaotische Veränderlichkeit, die dadurch zustande kommt, daß, solange noch nicht alle hydrophilen Gruppen mit Wasser abgesättigt sind, stets neues Wasser aus dem umgebenden Raum eingelagert wird und die Wasserschichten zwischen den hydrophilen Flächen überhaupt vergrößert werden. Hierdurch wird eine Art Quellung bewirkt und ein wildes Wachstum vorgetäuscht. Nach Zocher, l. c., **142**, 184 (1929) dürften sich Myelinfiguren immer dann ausbilden, wenn eine smektische Phase mit der amorphen Phase eines anderen Stoffes, welcher in die smektische Phase aufgenommen wird, zusammentrifft.

Stäbchenmischkörper[6]). Sie sind eine spezielle Art von Gelen. Gele sind zweiphasige Körper mit einer festen Gerüstphase und einer flüssigen Phase (Imbibitionsflüssigkeit) zwischen den Gerüstbalken. Man unterscheidet Gellösungen und echte Gele, je nachdem die Teilchen der Gerüstphase in ihrer gegenseitigen Lage mehr oder weniger fixiert sind und somit im Gel eine mehr oder weniger merkliche Formbeständigkeit und Elastizität sich geltend machen. Wenn in einem Gel die feste Phase, d. h. die Gerüstbalken gegen die flüssige Phase durch definierte Phasengrenzen abgegrenzt sind, also auch keine irgendwie geartete gegenseitige Verankerung zwischen den Gerüstbalken vorkommt und parallel geordnete Stabbündel formieren, so spricht man von einem Stäbchenmischkörper. Letzterer besitzt eine nicht konstante Anisotropie, welche von den Eigenschaften der Imbibitionsflüssigkeit abhängig ist.

Kettenmolekül-Mischkörper. Nach meiner Vorstellung besteht eine technische Zellulosespinnlösung aus Bündeln von angeesterten bzw. angeätherten und solvatisierten Kettenmolekülen.

Die ursprüngliche, aus parallelen Kettenmolekülen bestehende, kristalline Zellulose geht bei der Behandlung mit Merzerisierlauge, unter Aufnahme von Natrium und Wasser ins kristalline Gefüge, in die prinzipiell ähnlich gebaute, nach den 3 Translationen und der Rotation um die Längsachse der Moleküle etwas veränderte Natriumzellulose I über. Sie wird, jedenfalls in Anwesenheit von Lösungswasser oder Löselauge, mit Schwefelkohlenstoff längs der Einzelketten sulfidiert. Hierbei verlieren die letzteren endgültig ihre kristalline Bindung und entfernen sich voneinander unter fortgesetzter Wasseran- und -einlagerung und unter Beibehaltung der parallelen Orientierung nach Maßgabe des bei der Herstellung der technischen Viskose zur Verfügung stehenden Lösungswassers. Bei einer Viskose mit einem Zellulosegehalt von 8—10 Proz. reicht, wie später gezeigt wird, das vorhandene Wasser aus, um bei der Solvatation jede Molekül-

[5]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma Monographien, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate, **15**, 62, 116, 205 (1938).

[6]) Kurt H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940), **44** und auch: A. Frey-Wyssling, l. c. 88ff.

kette mit ungefähr 3 monomolekularen Wasserschichten zu umgeben. Am Ende des Lösungsvorganges füllen die so entstandenen Gebilde, bestehend aus den parallelen Ketten und adhärierenden Wasserschichten den ganzen Viskoseraum aus.

Die beschriebenen Gebilde ähneln, was den Aufbau anbetrifft, oberflächlich betrachtet, sogenannten Stäbchenmischkörpern. Jedoch sind an die Stelle der Stäbchen nunmehr die einzelnen Kettenmoleküle getreten. Das Zwischenmedium besteht in beiden Fällen aus der amorphen Phase, dem Wasser. Während man bei den Stäbchen indessen von einer zweiten Phase reden kann, ist dies wohl bei der einzelnen Zellulosemolekülkette nicht angängig. Wenn man aber in Gedanken an die Stelle des einzelnen Kettenmoleküls ein dichtes kristallines oder nichtkristallines Bündel von z. B. 100 parallelen Kettenmolekülen treten läßt, so liegt der Fall des klassischen Stäbchenmischkörpers wieder vor. Läßt man hierbei im Einzelstäbchen die Zahl der Molekülketten von 100 auf 20, 2 und 1 abnehmen, so geht der Stäbchenmischkörper in das neue Gebilde laut Beschreibung über, weshalb sich das letztere als eine Art Limes eines Stäbchenmischkörpers auffassen läßt. Diese Grenzbestimmung mag die vorgeschlagene Bezeichnung „Kettenmolekül-Mischkörper" rechtfertigen.

In dem Maße, wie die Zahl der Kettenmoleküle in dem — wie interimistisch angenommen — aus mehreren Kettenmolekülen bestehenden Stäbchen abnimmt, um so biegsamer muß es werden, um beim isolierten Einzelkettenmolekül die maximale Biegsamkeit desselben und des ganzen Gebildes zu erreichen.

Beim Vergleich des neuen Gebildes mit den Mesophasen ergibt sich insofern eine Übereinstimmung, als in beiden Fällen die Kettenmoleküle parallel gerichtet sind und im Falle der nematischen Mesophase geht die Ähnlichkeit so weit, daß alle 3 Translationen und die Rotation um die Längsachse der Ketten statistisch-gleichförmig und die beiden restlichen Rotationen periodisch sind. Während aber die Mesophase laut Definition einen einheitlichen Stoff darstellt, handelt es sich beim neuen Gebilde um zwei verschiedene Stoffe. Die Zellulosekettenmoleküle berühren sich nicht und sind in eine zweite und zwar amorphe Phase eingebettet. Wenn andererseits ein größeres Viskosevolumen vielleicht als eine amorphe Phase angesprochen werden könnte, so ist dies in kleineren Bereichen, d. h. in bezug auf das einzelne beschriebene Gebilde nicht möglich, weil es den Symmetrieeigenschaften eines amorphen Körpers nicht entspricht. Da die Anordnung der Zellulosemoleküle, was die Symmetrieeigenschaften anbetrifft, immerhin weitgehend einer nematischen Mesophase entsprechen, so wäre zu überlegen, ob man das neue Gebilde nicht als „gelöste oder in Lösung begriffene Mesophase" anreden könnte.

Die Kettenmischkörper haben auch eine erhebliche Verwandtschaft mit Myelinfiguren. Bei den letzteren ist ähnlich wie bei den neuen Gebilden eine amorphe, z. B. wässerige Phase vorhanden, in welche die hydrophilen Gruppen eines heterogenen Stoffes hineinragen. Im Falle der Myelinfiguren stellt der zweite Stoff smektische Doppelschichten aus kettenartigen Molekülen dar, die einerseits mit lipophilen und andererseits mit hydrophilen Gruppen behaftet sind und wobei die letzteren zu beiden Seiten der Doppelschichten hydrophile Flächen formiern, welche mit der Wasserphase in Kontakt stehen. Im Falle der neuen Gebilde hat der zweite Stoff die Gestalt von parallelen und, wenn auch nicht unabhängigen, so doch räumlich isolierten Kettenmolekülen, die in ihrer Längsausdehnung mit hydrophilen Gruppen besetzt sind, die ins Wasser hineinragen. Die Übereinstimmung geht aber noch weiter. Gleichwie bei den Myelinfiguren das chaotische Wachstum bzw. die Umgruppierung der Kettenmoleküle nicht zur Ruhe kommt, bis sämtliche ihre hydrophilen Gruppen im Wasser sich befinden, gleichso kommt beim Auflösen des Zellulosexanthogenats kein Gleichgewicht zustande, bis sich alle Kettenmoleküle voneinander abgelöst und ihre sämtlichen hydrophilen Gruppen mit Wasser umgeben haben. Gleichwie bei den Myelinfiguren die mit hydrophilen Gruppen beladenen Stirnflächen der smektischen Doppelschichten des zweiten Stoffes bestrebt sind, alles im Außenraum vorhandene Wasser zwischen sich aufzusaugen und demzufolge mehr und mehr auseinander zu treten, gleich so sind die mit HO-Gruppen versehenen parallel gelagerten Zellulosekettenmoleküle des neuen Gebildes bestrebt, das vorhandene Außenwasser um sich zu legen, wobei sie selbst auseinander getrieben werden.

Nachdem ich die beschriebene Vorstellung seit einigen Jahren bei internen Arbeiten mit Nutzen als Leitgedanken verwendet habe, möchte ich diese Lehre des Lösungszustandes der technischen Viskose hiermit, wenn auch nur mit den bescheidenen Ansprüchen einer Arbeitshypothese, vortragen.

Die Vorbedingungen für das Zustandekommen von Kettenmolekül-Mischkörpern scheinen gerade bei Zellulose und Zelluloseverbindungen in reichlichem Maße vorhanden zu sein. Es liegen durchwegs verhältnismäßig sehr dünne, aber außerordentlich lange Ketten vor. Die zwischen den Molekülketten der Zellulose obwaltenden, hauptsächlich auf den Dipolfeldern der HO-

Gruppen beruhenden Kohäsionskräfte sind so groß, daß es ein glattes Lösungsmittel mit eventueller Ausnahme von höheren Stickstoffbasen kaum gibt. Um Lösung zu bewirken, ist fast immer eine mindestens teilweise Anesterung oder Anätherung erforderlich.

Aber wenn auch bei beginnendem Lösen die einzelne Molekülkette sich mit Lösungsmittel umgibt, so werden hierdurch die Attraktionskräfte zwischen den Fadenmolekülen nicht gänzlich beseitigt, sondern nur abgeschwächt, und es ist noch keine Veranlassung vorhanden, daß sie sich aus der parallelen Lagerung entfernen und freibeweglich werden. Bei der wenigstens in Querrichtung vorhandenen Gleichartigkeit der Molekülketten werden sie sich auch mit ungefähr gleichstarken Flüssigkeitsschichten beladen und sich daher auf verhältnismäßig gleichartige gegenseitige Abstände einstellen. Mit zunehmenden Abständen werden sie mehr und mehr um ihre Achse frei beweglich und gegeneinander in Längsrichtung verschiebbar werden. Ist einmal durch einen entsprechenden Eingriff der ursprünglich kristalline Verband gelockert, so ist, das passende Lösungsmittel vorausgesetzt, die Ausbildung des Mischkörperzustandes unvermeidlich. Derselbe wird aber dann zerstört, wenn bei fortgesetzter Lösungsmittelzufuhr die Abstände zwischen den immer noch parallelen Kettenmolekülen weiter wachsen, bis bei großer Verdünnung die stärker werdende Brownsche Bewegung die restliche Attraktion vollkommen überwindet. Hierbei wird sich dann der von Staudinger angenommene Zustand einstellen, der dadurch charakterisiert ist, daß der größte Teil oder alle Kettenmoleküle frei und unabhängig voneinander beweglich sind und die Bündelung verschwunden ist. Dann herrscht Unordnung bis in die kleinsten Bereiche hinunter. Um im Sinne der neuen Hypothese das fertige Bild der technischen Viskose vorwegzunehmen, ist daher zu sagen, daß in der letzteren keine oder doch nur geringe Beträge an unabhängigen und frei beweglichen einzelnen Makromolekülen anzutreffen sein werden, aber hochgequollene oder solvatisierte Molekülbündel, d. h. Kettenmolekül-Mischkörper. Aber auch sie sind nicht im eigentlichen Sinne in einem Lösungsmittelüberschuß als frei beweglich anzusehen, weil letzterer nicht existiert oder wenigstens eine untergeordnete Rolle spielt, denn die Mischkörper haben dann praktisch die gesamte zur Verfügung stehende Lösungsmittelmenge in sich aufgesogen und füllen den Raum ganz aus.

Es mag nützlich sein, über die Abmessungen der Kettenmischkörper unter der Annahme, daß sie aus z. B. 100kettigen Elementarfibrillen hervorgegangen seien, eine Schätzung anzustellen. Über die Länge derselben lassen sich wohl keine bestimmten Angaben machen, zumal es schwer zu sagen ist, wie viele Fadenmoleküle von durchschnittlichem Polymerisationsgrad im Bündel von Ende zu Ende einander folgen. Wenn es sich auch ursprünglich in der festen Zellulose um ein Makromolekülgitter von begrenzter Länge handeln mag, so muß es doch dahin gestellt bleiben, inwieweit noch eine Verkürzung beim Lösen und Rühren erfolgt. Die Kettenmolekül-Mischkörper dürften länglichen Spindeln mit zugespitzen oder geteilten Enden gleichen. Bei durchschnittlicher Dicke und Querschnitt von 5,8 Å bzw. 33,52 Å² besitzt die als von quadratischem Querschnitt angenommene Elementarfibrille mit 100 Ketten eine Dicke von 58 Å und einen Querschnitt von 3352 Å². Die Betrachtung sei auf eine technische Viskose von 90 g/Lit. oder 60 ccm/Lit. Zellulose und 940 ccm/Lit. Lösungswasser abgestellt. (Die Volumenbeanspruchung durch Alkali und Schwefelkohlenstoff sei vernachlässigt.) Das Verhältnis des Zellulosevolumens zum Wasservolumen ist dann, infolge des Wegfalls der Längendimension für die Quellung, durch die Querschnittsverhältnisse des einzelnen Mischkörpers gegeben und es gilt die Beziehung:

$$\frac{\text{Querschnitt aller Zelluloseketten}}{\text{Querschnitt der Wassermasse}} = \frac{60}{940} = \frac{6}{94}$$

Hieraus errechnen sich die folgenden Daten:

Kürzester Achsenabstand der Kettenmoleküle	23,7 Å
Jeder Kette freistehender geringster Radius	11,85 Å
Wassermanteldicke der Einzelkette 11,85—5,8/2 = (Entspricht ungefähr 3 monomolekularen Wasserschichten.)	8,95 Å
Dicke des als von quadratischem Querschnitt angenommenen Kettenmischkörpers	237,— Å

Auch wenn man für den einzelnen 100teiligen Kettenmischkörper in technischer Viskose nur eine Länge annimmt, welche einem Zellulosekettenmolekül vom Polymerisationsgrad 500 entspricht, so ergibt sich ein Verhältnis von Länge zu Dicke für den Mischkörper von 2575/237 oder wie ca. 10:1. In Wirklichkeit dürfte das Gebilde wegen seiner von einem Makromolekülgitter abzuleitenden Abkunft indessen verhältnismäßig viel länger sein. Vermutlich wird man von einer einheitlichen Größe weder nach Länge noch Querschnitt reden können, wenn auch bestimmte Maße vorherrschen mögen.

In Übereinstimmung mit der Definition des Kettenmischkörpers sind die Abstände zwischen den Molekülketten nur als statistisch-gleich-

förmig anzusehen. Aber außerdem werden die Molekülachsen Schwingungen gegeneinander und in sich selbst ausführen, jedoch ohne die durchschnittliche Lage gegenüber den umliegenden Ketten zu verlassen. Mit steigender und fallender Konzentration der Viskose wird sich eine Art Atmung der Kettenmischkörper geltend machen, indem ihre Querschnitte schwinden und wachsen. Bei einer verhältnismäßig großen Verdünnung und bei kräftigem Rühren wird man auch eine Teilung der Gebilde annehmen müssen. Man kann sich zusammenfassend wie folgt aussprechen: Auch die technische Viskose enthält längliche, fadenartige und wahrscheinlich spindelartige Gebilde. Aber es sind nicht die isolierten und voneinander unabhängigen, für sehr verdünnte Lösungen nach Staudinger anzunehmenden Einzelmakromoleküle selbst, sondern solvatisierte Bündel aus dem letzteren, sogenannte Kettenmolekül-Mischkörper, welche im Querschnitt viele (z. B. 100) parallele Makromoleküle enthalten, die je nach der Viskosekonzentration verschieden große, aber im Einzelfall statistisch-gleichartige Abstände gegeneinander einhalten. Für die relativ konzentrierten technischen Viskosen ist es wahrscheinlich, daß die Kettenmischkörper das ganze Lösungswasser aufsaugen, mit merklicher Kraft festhalten und somit den ganzen Flüssigkeitsraum ausfüllen.

Von diesem Lösungszustand technischer Viskose ausgehend, kann man sich vorstellen, daß die Veresterungs- und Lösungschemikalien, d. h. Natrium und Schwefelkohlenstoff wieder entfernt seien und das Wasser allmählich verdunste. Dann muß man mit der Zeit zu einem singulären Zustand gelangen, wobei das einzelne Fadenmolekül nur noch von einer einzigen monomolekularen Wasserschicht umschlossen ist. Dieser fingierte Zustand entspricht einem Art Limes des Zelluloseketten-Mischkörpers nach der Seite höchster Zellulosekonzentration hin. Wenn man für dieses Gedankending unter der Annahme einer inneren Oberfläche von ca. 4600 qm für 1 g Zellulose, wie man sie unter vereinfachten Ansätzen über die Oberfläche des Zellulosemoleküls etwa ausrechnen kann, das Verhältnis von Wasser zu Zellulose ermittelt, so gelangt man zu einem Wassergehalt von ca. 140 Proz. bezogen auf die Zellulose. Es regt zum Nachdenken an, daß die so errechnete Wassermenge etwa der oberen Grenze des Wasserrückhaltevermögens entspricht, welches man an Zellulosehydrat, z. B. fertiger Zellwolle, nach der Wiederbehandlung mit Wasser vorzufinden pflegt. Es sieht geradezu so aus, als ob das trockene Zellulosehydrat, wieder ins Wasser gebracht, soviel desselben aufsaugen würde, bis das einzelne Kettenmolekül mit einer monomolekularen Wasserschicht umgeben und die Zellulose wieder in jenen Grenzfall des Kettenmischkörpers verwandelt ist.

Geht anderseits die Entwässerung noch unter der bezeichneten Limes hinunter, so müssen sich die Ketten noch enger und schließlich, nach einer noch nicht publizierten Vorstellung von W. Jancke, wie die Blätter eines Buches zusammenlegen, im konditionierten Zustand nur noch den erforderlichen Raum für das Konditionswasser übrig lassend.

Die inneren Oberflächen von Zellulosehydrat werden vorstehend im wesentlichen als wasserzugängliche oder freie Flächen (O_f) aufgefaßt. Ihnen sind die kristallin-wasserdichten inneren Oberflächen (O_k) gegenüber zu stellen, wie sie in ausgedehntem Maße für native Zellulose, wie Baumwolle, anzunehmen sind und die naturgemäß das Gesamtwasserrückhaltevermögen einer Zellulose heruntersetzen. Die Gesamtheit und die Verteilung der inneren Oberflächen der Zellulose möchte ich durch die Gleichung:

$$\Sigma O_f + \Sigma O_k = 4600 \text{ qm/g Zellulose} = \text{konstant},$$

welche ich an anderer Stelle näher zu diskutieren gedenke, darstellen.

3. Der Auflösungsvorgang und die Nachreifeviskositätskurve.

Die neue Hypothese wird sich hauptsächlich am spezifischen Verhalten der Viskose zu bewähren haben. Bei den Zelluloseabkömmlingen beginnt der Auflösungsprozeß, ähnlich wie bei Kasein, Leim und Gelatine, mit einer allgemeinen Quellung durch die ganze Masse hindurch, die stufenweise zu immer kleineren Bereichen fortschreitet und nach der vorgebrachten Hypothese erst mit der Zeit unter Solvatation der einzelnen Molekülketten der Zustandsform des Kettenmolekül-Mischkörpers zustrebt.

Es sind zwei Sulfidier- und Löseprozesse zu unterscheiden, entsprechend dem Umstand, daß in der Alkalizellulose auch zwei verschiedene Arten von Natronzellulosen vorhanden sind, nämlich die gewöhnliche amorphe Natronzellulose und die kristalline Natronzellulose I. In der Baratte wird vermutlich der amorphe und leichtzugängliche Anteil der Alkalizellulose sulfidiert. Maßgebliche Arbeiten aus den letzten Jahren[7]) legen den Schluß nahe, daß die kristalline Natronzellulose I mindestens zum Teil erst im Mixer in Anwesenheit von Löselauge zur Durchsulfidierung gelangt. Andererseits ist die Lösungsarbeit des Mixers in gewissem Sinne nur als die Ouvertüre zu den Vorgängen in den Lager-

[7]) W. Schramek und F. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331ff. (1935); W. Schramek und E. Zehmisch, Kolloid-Beih. **48**, 93ff. und besonders 99 (1938); O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).

kesseln zu betrachten. Im Mixer tritt mehr das Lösen neben den Reifevorgängen und im Lagerkessel mehr das Reifen neben der restlichen Auflösung in Erscheinung. Der Lösevorgang stellt sich zunächst als ein ausgedehntes Quellen dar, und was die kristallinen Anteile anbelangt, welche der nativen Zellulose entsprechen, so ist das nachträgliche Lösen an die vorausgegangene Merzerisierung mit starker Natronlauge gebunden. Diese Forderung macht sich bis in den Mixer hinein geltend, insofern als eine einwandfreie restliche Aussulfidierung und Auflösung nur dann erfolgt, wenn während der ersten Auflösungsperiode die Alkalikonzentration noch über einem bestimmten Minimalschwellenwert gehalten wird. Geschieht dies nicht, so scheinen sich immer wieder kleine Partien der Sulfidierung und demzufolge auch der einwandfreien Auflösung zu entziehen[8]). Der absinkende erste Ast der sattelförmigen Viskositätskurve entspricht nach diesseitiger Ansicht im wesentlichen der restlichen Aussulfidierung der Natronzellulose I und der Überführung in den Zustand des Kettenmischkörpers.

Dem Veresterungs- und Auflösungsprozeß läuft schon von Anfang an der Verseifungsprozeß entgegen, während welchem die Xanthogenatgruppen nach und nach wieder abgespalten und die dipolaren HO-Gruppen wieder in Freiheit gesetzt werden. Dieser Vorgang ist die Voraussetzung der Bildung sogenannter Knüpfstellen oder Verankerungspunkte in und zwischen den Kettenmolekül-Mischkörpern beim Nachreifen der Viskose. Er führt zu einer Degenerierung, Versteifung und gegenseitigen Verknüpfung der Gebilde und bei ausgedehnter Nachreife schließlich zur Synärese. Diese beiden entgegenlaufenden Vorgänge der Ausbildung und Degenerierung der Kettenmolekül-Mischkörper dürften wesentlich zur Erzeugung der sattelförmigen Gestalt der Nachreifeviskositätskurve beitragen. Hierbei hat ohne Zweifel der Tiefpunkt der Kurve eine besondere Bedeutung und man könnte sich vorstellen, daß derselbe in der Nähe desjenigen Punktes liegt, bei welchem die Mischkörper am besten ausgebildet sind bzw. wo der Lösungszustand am vollkommensten ist. Es ist einleuchtend und steht auch mit der Praxis im Einklang, daß unter sonst gleichartigen Umständen und jedenfalls innerhalb bestimmter Grenzen die Ausbildung der Kettenmischkörper ein besserer, d. h. der Lösungszustand ein vollkommener werden muß, wenn verhältnismäßig mehr Veresterungsmittel bzw. Natronlauge und Schwefelkohlenstoff verwendet werden.

[8]) DRP. anm. V. 36.009 IV/29b vom 24. 6. 1939, Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.

Da die Lage des Tiefpunktes der Nachreifeviskositätskurve von 2 konkurrierenden Prozessen bestimmt wird, so ist es begreiflich, daß es Fälle gibt, bei welchen an der aus dem Mixer austretenden Viskose der absteigende Ast der Kurve nicht mehr vorgefunden werden kann. Im Einzelfalle handelt es sich natürlich nur um einen relativ niedrigsten Punkt der Viskositätskurve. Viele Faktoren des Viskoseherstellungsprozesses dürften nicht nur auf die Lage jenes Tiefpunktes, sondern sogar auf den ganzen Verlauf der Viskositätskurve ihren Einfluß geltend machen.

Zahlreiche Vorschläge aus alter und neuer Zeit gehen darauf aus, zur Vermeidung des Abbaues oder wenigstens dessen Einschränkung und damit zur Erzielung hoher Fadenfestigkeit sowohl die Vorreife der Alkalizellulose als auch die Nachreife der Viskose stark zu begrenzen oder nach Möglichkeit ganz zu unterdrücken. Sie waren in dieser strengen Forderung zumeist deshalb nicht durchführbar, als vielfach nicht spinnbare Viskosen von schlechtem Lösungszustand erhalten wurden. Die Gründe liegen nach dem Vorstehenden auf der Hand. Vor- und Nachreife stehen in enger Beziehung zueinander. Kurze Vorreife schont den Polymerisationsgrad und benachteiligt schon aus diesem Grunde die spätere Ausbildung der Kettenmischkörper. Sehr kurze Nachreife vermag auf dem absteigenden Ast der Viskositätskurve die mangelnde Vorarbeit der Vorreife nicht mehr aufzuholen. Sehr lange Nachreife bietet insofern Nachteile, als gerade bei vorangegangener kurzer Vorreife ein hoher Polymerisationsgrad vorliegt und daher die Degenerierung der Kettenmischkörper im wiederaufsteigenden Ast der Viskositätskurve rasch fortschreitet, d. h., die Viskose verhältnismäßig rasch alt wird. Auf alle Fälle muß also eine sorgfältige Abstimmung von Vor- und Nachreife aufeinander stattfinden. Es ergibt sich daraus die Lehre, daß zu einer relativ kurzen Vorreife ein besonders sorgfältig durchgeführter Lösevorgang zu wählen ist, wenn der Lösungszustand der Viskose bei Anwendung der üblichen Chemikalienmengen im entscheidenden Augenblick der Spinnreife noch ein hinreichend guter werden soll. Ist dies mit den üblichen Mitteln nicht mehr möglich, so wird zumeist nicht viel anderes übrigbleiben als an den Chemikalienverbrauch Zugeständnisse zu machen und so die vollkommene Ausbildung des Mischkörperzustandes zu erzwingen. Der geringen Vorreife bzw. dem höheren Polymerisationsgrad entspricht nicht nur eine verhältnismäßig höhere Gesamtlage der Nachreifeviskositätskurve, sondern auch eine größere Steilheit insbesondere des wiederaufsteigenden Astes, Tatsache, die dem Viskose-

techniker schon lange bekannt und auch schon den Befunden von Westhoff[9]) zu entnehmen war. Viskose von höherem Polymerisationsgrad der Zellulose läßt bei gleicher sonstiger Zusammensetzung die Anzeichen der Alterung, Selbstkoagulation, Verdichtung und Degenerierung der Kettenmischkörper und schließlich der Synärese verhältnismäßig früher erkennen. Man hat versucht, die beschriebene Abhängigkeit von der Kettenlänge zu erklären und unter anderem angenommen, die Kohäsionskräfte wären auch für den Lösungszustand als additiv aus den Molkohäsionen der vielen OH-Gruppen zusammengesetzt zu betrachten. Es ist nun allerdings darauf hingewiesen worden[10]), daß das Gesetz betreffend die Additivität der Molkohäsionen nach M. Dunkel[11]) nur für den Übergang vom festen oder flüssigen in den gasförmigen, nicht aber vom festen in den gelösten Zustand gelte und daß die Zwischenmolekularkräfte durch die Solvation überwunden würden.

Zu eben dieser Solvatation gedenke ich später einige Vorstellungen von elektrostatischen Gesichtspunkten aus zu entwickeln, welche vielleicht diese Vorgänge noch etwas weiter aufzuhellen in der Lage sind.

Die Viskositätsmessung ist ein praktisches Mittel, um die Löse- und Nachreifevorgänge sowie die Ausbildung und den Zerfall der Kettenmischkörper indirekt einigermaßen zu verfolgen. Indessen haben solche Messungen an technischen Viskosen nur Vergleichswert. Diese Einschränkung gilt auch dann, wenn die Viskose weit unter die für Spinnzwecke brauchbare Konzentration verdünnt wird. Der Grund ist der, daß die Viskositätsformeln, welche im Gebrauche sind, nur für unverzweigte Ketten gelten und insbesondere auch nur für nicht assoziierte Kettenmoleküle[12]). In technischer Viskose stellen aber die Kettenmolekül-Mischkörper eine Art assoziierte Kettenmoleküle dar und von unverzweigten Ketten kann man nicht reden, wenn sich zwischen zwei oder mehr Kettenmischkörpern irgendwelche Knüpfpunkte gebildet haben, wie solche auf dem absteigenden Ast der Nachreifeviskositätskurve vermutlich noch vorhanden sind und im aufsteigenden wieder gebildet werden.

Die im Nachreifeprozeß degenerierten Kettenmischkörper können durch nachträgliche Zugabe von Schwefelkohlenstoff zur Viskose teilweise wieder regeneriert werden. Hierbei scheint der neue Schwefelkohlenstoff an den Degenerationsstellen oder Knüpfpunkten wieder in den Mischkörperverband einzutreten. Die betreffenden Stellen werden wieder sulfidiert, das frühere Molverhältnis wieder hergestellt, die Gammazahl wieder erhöht, die Viskosität ermäßigt. Die altbekannte und merkwürdige Erscheinung läßt vermuten, daß die beim Altern der Viskose auftretenden Degenerationsstellen höchstens Zellulosehydratcharakter haben, denn sie brauchen zwecks Sulfidierung nicht nochmals mit hochkonzentriertem Alkali merzerisiert zu werden. Sie sind auch in solchen Viskosen wieder sulfidierbar, welche nur eine Alkalikonzentration von 5—7 Proz. NaOH aufweisen. Der Erfolg scheint an die Bedingung gebunden zu sein, daß der Nachreifevorgang nicht allzuweit fortgeschritten ist. Natürlich kann der ursprüngliche Viskosezustand insoweit nicht mehr hergestellt werden, als im vorgängigen Reifeprozeß ein Teil des ursprünglich verwendeten Schwefelkohlenstoffs durch Umsetzung mit dem Viskosealkali zur Bildung von Thiokarbonaten und Karbonaten geführt hat, die ihre typische Salzwirkung nunmehr zur Geltung bringen.

Läßt man die Nachreife unbeschränkt lange Zeit sich auswirken, so werden immer mehr Xanthogenatgruppen abgespalten, OH-Gruppen frei gemacht und Haftpunkte gebildet. Die Mischkörper degenerieren immer mehr und die Viskosität steigt fortgesetzt. Die freien OH-Gruppen erhalten gegenüber den Estergruppen die Oberhand. Es kommt dann nach Tagen der Augenblick, wo die Synärese beginnt, die dadurch charakterisiert ist, daß nun das Lösungswasser allmählich aus dem sich verfestigenden Körper ausgepreßt wird. Was zuerst nur in kleinsten Bereichen bei der Bildung der ersten Knüpfpunkte vor sich ging, vollzieht sich jetzt durch die ganze Masse hindurch in einer von außen sichtbaren Weise. Die erhältlichen Synäresekörper, insbesondere wenn sie aus gefüllten kugeligen Gefäßen zur Abscheidung kommen, sorgfältig und gleichmäßig entwässert worden sind, scheinen homogene Körper darzustellen, die man für isotrop halten möchte. Es besteht aber kein Zweifel und ist mit der vorstehenden Hypothese im Einklang, daß sie in den kleinsten Bereichen anisotrop sind, weil sie aus den anisotropen Kettenmolekül-Mischkörpern nach Abspaltung von Alkali und Schwefelkohlenstoff durch einfache Entwässerung hervorgegangen sind. Die Synärese ist in gewissem Sinne ein Parallelstück zur Fällung der Viskose mit Säuren. In beiden Fällen ist der Endzustand gekennzeichnet durch die Beseitigung der Xanthogenatgruppen zugunsten der OH-Gruppen. Bei

[9]) F. Westhoff, Zur Kenntnis der Viskose und der daraus regenerierten Zellulose, Diss. (Hannover 1911).
[10]) H. Staudinger, l. c. 146.
[11]) M. Dunkel, Z. physik. Chem. Abt. A. **138**, 42 (1928).
[12]) Kurt H. Meyer, l. c. 21ff.

der Synärese erfolgt diese Beseitigung automatisch und langsam im Verlaufe von Tagen und Wochen. Hierbei ist reichlich Zeit zur gleichmäßigen Verdichtung der Kettenmischkörper und des ganzen Erzeugnisses, weshalb das Lösungswasser im Verlaufe des Vorganges gänzlich aus dem Körper ausgedrückt wird. Bei der Fadenbildung mit Säure aber spielt sich die Abspaltung der Xanthogenatgruppen gewaltsam und plötzlich ab und daher bildet sich ein versteifendes Gerüst in der Masse. Auch diesfalls wird das Lösungswasser ausgepreßt, aber nicht aus dem Körper als Ganzem, sondern nur aus den sich verdichtenden Gerüstbalken und bleibt daher im Innern des Körpers stecken. Auf diese Weise kommt das hochwasserhaltige Zellulosehydrat des frischgesponnenen Fadens zustande. Die Gerüstbildung ist für die Kunstfadentechnik von hoher Bedeutung, wie P. H. Hermans in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen hat.

4. Koagulation und Zersetzung der Viskose.

Innerhalb des technischen Spinnprozesses lassen sich Koagulation und Zersetzung manchmal nur schwer auseinanderhalten, weshalb der Techniker sich vielfach kein zureichendes Bild vom Unterschiede macht. Die vorgebrachte Lehre vom Lösungszustand der Viskose scheint geeignet zu sein, um die grundsätzliche Verschiedenheit zu verdeutlichen. Wenn eine konzentrierte Neutralsalzlösung an Viskose herangebracht wird, so übt sie eine osmotisch-entwässernde Wirkung auf die letztere aus, die Xanthogenatgruppen werden aber, abgesehen vielleicht von solchen, die in der Oberfläche gelegen sind, nicht abgespalten. Die Koagulation erweist sich demnach in der Hauptsache als ein Konzentrationsvorgang, der, wenn überhaupt, dann nicht mit der Bildung eines ausgeprägten Versteifungsgerüstes verbunden ist. Aus diesem Grunde haben auch ausgedehnte Streckvorgänge auf durch bloße Koagulation erzeugte Fäden keine optimale Wirkung. Solche Fäden pflegen auch mit Wasser oder verdünnter Natronlauge wieder zu zerfließen. Daß der Begriff „Xanthatfäden" bisweilen auch für Gebilde gebraucht worden ist, welche schon einen gewissen Grad der Zersetzung erreicht hatten, sei nur nebenbei bemerkt.

Beim eigentlichen Fällen oder Zersetzen werden hingegen infolge direkter oder indirekter Säureeinwirkung die Xanthogenatgruppen mehr oder weniger plötzlich abgespalten und die Kettenmolekül-Mischkörper daher schlagartig degeneriert. Die einzelnen Molekülbündel verdichten sich und pressen als Einzelgebilde das Lösungswasser, zwar nicht aus dem ganzen Fällkörper als solchem, aber als individuelles Kettenbündel in die internen Wasserräume aus. Es bildet sich ein Gel mit zunächst unorientierten Gerüstbalken und intermizellaren Wasserräumen, d. h., das hochgequollene, viele 100 Proz. wasserhaltige Zellulosehydrat des frisch gefällten Fadens. Die genannte und bis zu einem gewissen Grade fortgeschrittene Gerüstbildung ist u. a. eine Voraussetzung für die gute Wirkung der beim Spinnen von Viskosefäden hoher Qualität anzuwendenden starken Verstreckung[13]).

Im Spinnprozeß kommen daher nicht so sehr bzw. nicht nur die Kettenmoleküle als solche zur Längsorientierung, als besonders auch die einzelnen, in sich bereits geordneten, zum Teil schon degenerierten und gegenseitig schon verankerten Zelluloseketten-Mischkörper bzw. ihre weiteren Umwandlungsprodukte, d. h. die Ge-, rüstbalken des Gels. Das Wiederauftreten der bekannten kristallinen Eigenschaften in der regenerierten Zellulose, z. B. in Form der Kunstseide, wird somit ohne weiteres verständlich, da die Zelluloseketten-Mischkörper als solche niemals gänzlich zerstört und beim Strecken des frisch gesponnenen Fadens außerdem als übergeordnete Einheiten längsorientiert worden sind. Um die in der Viskose enthaltenen Kettenmischkörper beim Spinnen wieder in Kristallite überzuführen, ist folgendes nötig:

. Die Xanthogenatgruppen müssen abgespalten werden.
.. Der Mischkörper muß an der Kristallisationsstelle gerade gerichtet werden.
.. Zwischen den Molekülketten muß die für die Kristallbildung erforderliche minutiöse Drehung und Längsverschiebung eintreten.
.... Der Mischkörper muß entwässert werden.

Der erste Vorgang bedarf keiner weiteren Erläuterung. Die Vorgänge 2—4 scheinen nur möglich zu sein, wenn im Sinne der vorgetragenen Hypothese angenommen wird, daß die Kettenmoleküle in der als Mischkörper beschriebenen Ordnung in der Viskose bereits arrangiert waren. Läßt man diese Hypothese zu, so bedarf es nur kleinster Verschiebungen in sozusagen molekularen Bereichen, um zur jeweiligen Molekülanordnung, z. B. dem Kristalliten zu gelangen.

Es ist nunmehr vorauszusehen, daß durch Anwendung starker Quell- oder Lösungsmittel auf regenerierte Zellulose, also z. B. den Kunstseidefaden, das kristalline oder doch wenigstens bündelartige und dichte Gefüge wieder verloren geht und der Mischkörperzustand sich wieder

[13]) DRP. 673.475 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. (angem. 11. 2. 1928).

ausbildet. Wird aber das Quell- oder Lösungsmittel wieder entfernt, so kann sich das alte Gefüge, da die beschriebenen Bindekräfte wieder wirksam werden, neuerdings ausbilden.

Zusammenfassung.

Zur Beschreibung des Lösungszustandes und des Verhaltens der Viskose und eventuell auch anderer Zellulosespinnlösungen wird ein neuer Begriff, der des Zelluloseketten-Mischkörpers, eingeführt, gegen verwandte Begriffe wie Mesophasen, Myelinkörper und Stäbchenmischkörper abgegrenzt und definiert.

Es wird gezeigt, daß die neue Vorstellung mit den wichtigsten Erscheinungen beim Auflösen des Zellulosexanthogenats, beim Verlauf der Nachreife, bei der Koagulation und Zersetzung der Viskose, sowie mit den Eigenschaften der regenerierten Zellulose in Übereinstimmung steht und geeignet erscheint, eine Reihe bisheriger Unklarheiten und Widersprüche aufzuhellen bzw. zu beseitigen.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen.[1])

I. Allgemeine Betrachtungen.

Von P. H. Hermans, J. J. Hermans und D. Vermaas (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 10. August 1943)

In der physikalischen Chemie der makromolekularen Substanzen gibt es wohl kaum ein Gebiet, das so allgemeines Interesse erregt hat und schon so intensiv theoretisch wie experimentell bearbeitet worden ist, wie die Viskosität der makromolekularen Substanzen in Lösung. Wenn wir es unternehmen, zu diesem Thema noch weitere theoretische Beiträge zu liefern, so ist es in der Überzeugung, daß noch einige unseres Erachtens wesentliche Gesichtspunkte bisher entweder übersehen oder zu Unrecht noch wenig in den Vordergrund gerückt worden sind. In dieser ersten Arbeit sollen diese Gesichtspunkte auseinander gesetzt werden. In den zwei folgenden wird das Ergebnis ihrer quantitativen Auswertung gegeben werden.

1. Die Viskosität extrem verdünnter Lösungen.

Bereits bei ganz geringer Konzentration können makromolekulare Substanzen einen erheblichen Einfluß auf die Viskosität der Lösung ausüben. Die Größe dieses Einflusses wird zweckmäßig ausgedrückt in dem Anstieg der relativen Viskosität η_{rel} mit der Konzentration der Lösung bei verschwindend kleiner Konzentration, also in der Größe $\left(\frac{d\,\eta_{rel}}{d\,c}\right)_{c\to 0}$, die man gewöhnlich mit $[\eta]$ bezeichnet. Sie hat sich als charakteristisch für die gelöste Substanz erwiesen. Es wird heute fast allgemein anerkannt, daß in der Mehrzahl der Fälle in den extrem verdünnten Lösungen eine molekulare Dispersion vorliegt. Weil bei diesen Konzentrationen die Wechselwirkung der gelösten Moleküle untereinander vernachlässigt werden kann (die Viskositätserhöhung also proportional der Konzentration ansteigt) hängt die Größe $[\eta]$ in diesem Gebiete mit den Eigenschaften der Einzelmoleküle zusammen.

In Übereinstimmung damit steht der qualitative Befund, daß die Erhöhung der Viskosität über die des reinen Lösungsmittels mit der Molekülgestalt zusammenhängt und beim Vorliegen stark anisodiametrischer Moleküle, also namentlich bei Kettenmolekülen, besonders groß ist. Während Makromoleküle mit Kugelgestalt sich etwa entsprechend dem für Kugelsuspensionen abgeleiteten Einsteinschen Viskositätsgesetz verhalten, geben Fadenmoleküle viel größere Effekte. Verschiedene Autoren haben versucht, die Theorie auch für längliche Teilchen zu entwickeln[2]). Ihre Rechnungen stützen sich auf rein hydrodynamische Überlegungen und setzen starre Teilchen (also eine unveränderliche Teilchenform) voraus.

Das Ergebnis der Rechnung ist verschieden, je nachdem die Brownsche Bewegung der Teilchen oder die Tendenz zur Orientierung in dem Strömungsfeld überwiegt. In dem Grenzfall verschwindender Brownschen Bewegung wird $[\eta]$ proportional dem Achsenverhältnis l/d. Streng genommen könnte dieser Fall hier außer acht

[1]) Mitteilung Nr. 3—5 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI.

[2]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 264 (1931); G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. London, A **102**, 163 (1923); R. Eisenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 78 (1932); P. Boeder, Z. Physik **75**, 258 (1932); W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 1, 427 (1932); E. Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936); **75**, 15 (1936); J. M. Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938), 113; A. Peterlin, Z. Physik **111**, 232 (1938); Kolloid-Z. **86**, 230 (1939); J. R. Robinson, Proc. Roy. Soc. London A **170**, 519 (1939).

bleiben, weil wir ein für allemal festsetzen wollen, daß wir nur den Fall verschwindend kleiner Scherkraft betrachten. Theoretisch wird ja auch für große Teilchen die Brownsche Bewegung schließlich die Oberhand haben, wenn man zu genügend kleinen Scherkräften übergeht. Praktisch kann es aber vorkommen, daß auch bei dem kleinsten Geschwindigkeitsgefälle, bei dem noch Messungen durchgeführt werden können, die Brownsche Bewegung schon beträchtlich hinter die Orientierungstendenz zurücktritt. Jedenfalls ist aber, in dem Gebiet molekularer Dimensionen (im besonderen bei kleinem Geschwindigkeitsgradienten), die Brownsche Bewegung so effektiv, daß sie die Tendenz zur Orientierung völlig überbietet. Es wird dann nach der hydrodynamischen Theorie $[\eta]$ proportional $(l/d)^2$.

Die grundlegenden Untersuchungen von H. Staudinger haben die große Bedeutung der Viskosität extrem verdünnter Lösungen für die makromolekulare Chemie aufgezeigt. Nach einer von ihm gefundenen empirischen Regel gilt für solche Lösungen innerhalb einer polymerhomologen Reihe von Substanzen mit Kettenmolekülen in manchen Fällen die einfache Beziehung

$$\eta_{rel} - 1 = K_m P c, \qquad (1)$$

wo P der Polymerisationsgrad (Anzahl monomerer Reste im Molekül) und K_m eine innerhalb der homologen Reihe konstante Zahl ist. Bedingung ist dabei, daß P nicht allzu klein wird. Weil das Konzentrationsgebiet, wo η_{rel}—1 genau proportional c verläuft, äußerst klein und experimentell kaum zugänglich ist, kann man besser schreiben[3])

$$\left(\frac{d\,\eta_{rel}}{d\,c}\right)_{c=0} = [\eta] = K_m P. \qquad (2)$$

Nach (2) würde $[\eta]$ also proportional der Kettenlänge und somit proportional der ersten statt der zweiten Potenz des Achsenverhältnisses des (gerade gestreckten) Moleküls ansteigen[3a]). Diese Diskrepanz führte zu der (übrigens auch aus manchen anderen Gründen wahrscheinlichen) Annahme, daß — entgegen Staudingers ursprünglicher Auffassung — die Molekülketten in der Lösung keine gestreckte, sondern eine mehr oder weniger geknäuelte Gestalt annehmen. Mark[4]) wies daraufhin, daß nach den Rechnungen W. Kuhns[5]) über die Statistik des geknäuelten Moleküls, die Entfernung zwischen dessen Endpunkten durchschnittlich proportional $P^{1/2}$ zunimmt. Betrachtet man das Knäuel als solches als anisodiametrisches Teilchen mit einer proportional $P^{1/2}$ ansteigenden Länge, dann wäre die Diskrepanz behoben, da $[\eta]$ proportional $(P^{1/2})^2 = P$ ansteigen müßte. Ganz so einfach sind die Verhältnisse aber nicht, wie z. B. von Sakurada[6]) gezeigt wurde. Denn es ist nicht nur die Länge, sondern auch das Volum des Knäuels eine Funktion von P. Eine Rechnung, die mehr ins einzelne geht, wurde von Huggins[7]) durchgeführt; dabei ergab sich, unter gewissen vereinfachenden Annahmen, tatsächlich Proportionalität von $[\eta]$ mit P.

Das Unbefriedigende dieser bisherigen hydrodynamischen Theorien ist jedoch, daß das Knäuel darin als starres Gebilde behandelt wird, was in gewissem Sinne eine contradictio in terminis darstellt, weil bei anderen Betrachtungen gerade die Vorstellung vom beweglichen statistischen Knäuel zu den besten Erfolgen geführt hat, wie z. B. in der Theorie der Kautschukelastizität[8]), der optischen Anisotropie und der Deformation[9]) makromolekularer Systeme. Wenn man nun bei der Beschreibung der Erscheinungen im festen bzw. Gelzustande am besten mit der Annahme leicht biegbarer Kettenmoleküle auskommt, liegt wohl gar kein Grund vor, die Moleküle, geschweige die Molekülknäuel, in dem gelösten Zustand als starr zu behandeln.

Setzt man eine Biegsamkeit der Kette im Sinne der bekannten in anderen Fällen erfolgreich angewendeten statistischen Betrachtungen voraus, so wird in einem Strömungsfelde eine Verzerrung des Knäuels stattfinden. Diese führt dann im allgemeinen zu einer Molekülgestalt geringerer Wahrscheinlichkeit. Die Art dieser Verzerrung wird in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Die einzelnen Teile des Knäuels werden je nach ihrer speziellen Lage mit Bezug auf das Strömungsgefälle entweder ausgestreckt oder komprimiert. Das Bestreben der Moleküle, in die wahrscheinlichere Gestalt zurückzukehren, äußert sich nach Kuhn[5]) in dem Elastizitätsmodul.

[3]) Vgl. A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 (1941). Nach W. Philippof, Kolloid-Z. **98**, 90 (1942), ist außerdem der Index „$D \to 0$" hinzuzufügen, um klarzulegen, daß auch das Geschwindigkeitsgefälle klein sein soll. Einfachheitshalber unterdrücken wir diese Indizes.

[3a]) Vgl. aber ebenfalls Fußnote 1, zweite Mitteilung (nachstehend).

[4]) H. Mark, Z. Elektrochem. **40**, 449 (1934).

[5]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936); Angew. Chem. **49**, 858 (1936).

[6]) I. Sakurada, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 407 (1938).

[7]) M. L. Huggins, J. physic. Chem. **42**, 911 (1938); **43**, 439 (1939); J. appl. Phys. **10**, 700 (1939).

[8]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936); Angew. Chem. **52**, 289 (1939).

[9]) W. Kuhn und F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942); F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 181, 307 (1941); P. H. Hermans, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **43**, 1032 (1940); Cellulosechem. **18**, 79 (1940); Kolloid-Z. **96**, 311 (1941).

Fig. 1

Die Verzerrung der Moleküle im Strömungsgefälle gibt nun Veranlassung zum Auftreten eines Schubmoduls χ, der in einfacher Weise mit dem Elastizitätsmodul zusammenhängt[10]).

Das deformierte Molekül wird nun bestrebt sein, in die wahrscheinlichere Gestalt zurückzukehren: es braucht dazu aber eine gewisse Zeit, die Relaxationszeit Θ. Nach einer Maxwellschen Beziehung[10]) bedeutet dies, daß der Beitrag der gelösten Moleküle zu der Viskosität der Lösung den Wert:

$$\eta_1 = \chi\,\Theta$$

hat[11]). Schließlich wird, wie Kuhn (loc. cit.) zeigte, die Viskosität einfach die Summe aller Teilviskositäten. In unserem Falle also, wenn η die Viskosität des Lösungsmittels ist:

$$\eta = \eta_0 + \chi\,\Theta. \qquad (3)$$

Modellmäßig läßt diese Betrachtung sich sehr einfach folgendermaßen formulieren: die Makromoleküle verhalten sich wie Fäden. Die in diesen Fäden durch die Strömung erzeugten Spannungen verknüpfen die übereinandergleitenden Flüssigkeitsschichten und tragen so zur Viskosität der Lösung bei.

Wie der eine von uns (J. J. H.) in der nachfolgenden Arbeit zeigt, führt die Theorie zu der Staudingerschen Viskositätsregel, und zwar läßt sich die Größe $[\eta]$ (gleich dem Staudingerschen η_{sp}/c-Wert) quantitativ verstehen und mit der „Biegsamkeit" des Kettenmoleküls verknüpfen. Die Fließeigenschaften verdünnter Lösungen von Kettenmolekülen können danach in ungezwungener Weise nach dem gleichen Prinzip gedeutet werden wie die ideale Kautschukelastizität. Damit behaupten wir nicht, daß den bisherigen hydrodynamischen Formeln für $[\eta]$ keine Bedeutung zukommt. Es scheint uns aber, daß jedenfalls die Existenz des in der nachstehenden Arbeit berechneten Effektes bei geknäuelten Molekülen unmöglich geleugnet werden kann.

Die Tatsache, daß sie allein schon imstande ist, die η_{sp}/c-Werte quantitativ zu deuten, könnte ein Hinweis dafür sein, daß der hydrodynamische Effekt bedeutend kleiner ist, als er nach den bisherigen Rechnungen sein sollte, was z. B. dadurch verursacht sein könnte, daß die Biegsamkeit der Ketten in den hydrodynamischen Theorien nicht in Rechnung gesetzt wurde.

Schließlich läßt sich noch darüber diskutieren, ob die Knäuelung wirklich das Richtige trifft. Bei Stoffen wie Kautschuk und die höheren Paraffine wird zwar die Knäuelgestalt ziemlich allgemein anerkannt, bei den Zellulosederivaten und manchen anderen Hochpolymeren ist die Sachlage aber nicht so einfach. Signer und v. Tavel[12]) glauben, daß die Sedimentationskonstante und das Viskositätsverhalten von Methylzellulose in Wasser sich nur durch die gestreckte Gestalt erklären lassen. Andererseits hat P. H. Hermans[13]) in mehreren Arbeiten ausgeführt, daß auch bei Zellulose die Biegsamkeit der Kette sehr beträchtlich und eine Knäuelung wahrscheinlich sei, während auch die Dipolmomente[14]) der Zellulosederivate wohl kaum anders als durch Knäuelung erklärt werden können. Nach Stuart[15]) soll man immer dann mit Knäuelung rechnen, wenn die Länge der Kette groß ist verglichen mit dem kleinst möglichen Krümmungsradius längs der Kette.

Die hier angestellten Betrachtungen erstrecken sich bloß auf den besonderen Einfluß der Teilchengestalt, also des Formfaktors auf die Viskosität. Mit Recht hat man bisher außer dem Formfaktor der Teilchen auch das Volum der gelösten Teilchen diskutiert. Philippoff[16]) hat neuerdings beide Effekte in der Gleichung:

$$[\eta] = f(p) \cdot \varphi = f(p) \cdot v' \cdot c_v$$

zum Ausdruck gebracht. Darin bedeutet $f(p)$ einen vom Achsenverhältnis des Teilchens abhängigen Formfaktor und φ den Volumenanteil des Gelösten, der durch dessen spezifisches Volumen v' und Konzentration c_v (in Vol.-Proz.) gegeben ist. Die Größe v' ist nicht mit dem spez.

[10]) W. Kuhn, Naturwiss. **26**, 661 (1938); Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 1 (1939).

[11]) Diese Gleichung stützt sich auf die Maxwellsche Differentialgleichung $\dot{\sigma} = \chi\,\dot{\varepsilon} - \sigma/\Theta$, die die Schubspannung σ mit der Deformation ε verknüpft. Das letzte Glied dieser Gleichung drückt aus, daß bei konstant gehaltener Deformation die Spannung nach einem einfachen Relaxationsgesetz abklingt. Andererseits wird, bei konstanter Spannung σ, wie sie bei dem Fließversuch vorliegt, die Geschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ gleich $\sigma/\chi\,\Theta$, was eben bedeutet, daß die obige Gleichung zutrifft.

[12]) R. Signer und P. v. Tavel, Helv. chim. Acta **21**, 535 (1938).

[13]) Siehe die in Fußnote 9 zitierte Arbeiten und weiter Chem. Weekbl. **38**, 566 (1941); Kautschuk **18**, 33 (1942); Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).

[14]) I. Sakurada und S. Lee, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 245 (1939); Kolloid-Z. **71**, 94 (1935); **82**, 67, 72, 194 (1938).

[15]) H. A. Stuart, Naturwiss. **31**, 123 (1943).

[16]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **97**, 170 (1941).

Volumen der gelösten Substanz im festen Zustande identisch, sondern um einen der etwaigen gebundenen Lösungsmittelmenge entsprechenden Volumbetrag (Solvatationsvolumen) vergrößert.

Wie aus den vorliegenden Arbeiten hervorgeht, kommt man zur quantitativen Deutung von $[\eta]$ größenordnungsmäßig schon ohne Berücksichtigung einer etwaigen Solvatation aus. Die Bedeutung der Solvatation für die Viskosität ist ursprünglich auch von vielen Autoren sehr überschätzt worden. Die von den Kolloidchemikern aus viskosimetrischen Messungen gezogenen Rückschlüsse auf eine erhebliche Solvatation der sogenannten lyophilen Kolloide sind größtenteils als unberechtigt und irreführend zu betrachten[17]).

Auch die sogenannte „Immobilisierung" des Lösungsmittels, die man sich als Folge eines Einschlusses von Lösungsmittel vorgestellt hat, scheint uns für den hier betrachteten Fall dispergierter Kettenmoleküle kaum in Frage zu kommen. Es liegt unseres Erachtens gar kein Grund vor, die innerhalb eines Knäuels befindliche Flüssigkeit als immobilisiert zu betrachten, bzw. irgendwelche Sonderstellung zuzuweisen. Schon der Begriff „innerhalb des Knäuels" ist ungenügend definiert, weil ja das Knäuel kein allseitig abgeschlossenes Gebilde darstellt.

Damit soll nicht behauptet sein, daß gar keine Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel zu berücksichtigen wäre. Eine solche Wechselwirkung braucht sich jedoch nicht nur in einem Volumfaktor kund zu geben, sondern könnte z. B. auch in einer Beeinflussung der Teilchengestalt, genauer gesagt in einer Veränderung der Biegsamkeit der Molekülkette und damit der statistischen Molekülgestalt zum Ausdruck gelangen. Stuart[18]) sagt sehr explizit, daß die Kette wahrscheinlich um so gestreckter sein wird, je stärker die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Nach Lüttringhaus[19]) weist auch die Reaktionsfähigkeit zur Ringbildung auf einen Einfluß des Lösungsmittels auf die Gestrecktheit der Kette hin. Es ist deshalb von Interesse, daß die theoretischen Betrachtungen der nachstehenden Arbeit zu einer Formel für η_{sp}/c führen, die den Streckungsgrad des Knäuels enthält. Damit wäre eine weitere Möglichkeit gegeben, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Gestalt des Knäuels zu verfolgen.

2. Die Viskosität der nicht extrem verdünnten Lösungen.

Der außerordentlich rasche Anstieg der relativen Viskosität mit der Konzentration, die bei den Lösungen vieler makromolekularer Stoffe beobachtet wird, muß wohl in erster Linie auf gegenseitige Beeinflussung der Teilchen zurückgeführt werden. Diese Wechselwirkungen kann man zunächst in zwei Hauptgruppen unterbringen:

a) Strömungsstörungen hydrodynamischer Art.

b) Kraftwirkungen zwischen den Teilchen[20]).

Ohne Zweifel sind die Erscheinungen hier sehr kompliziert und die Struktur der konzentrierteren Lösungen liegt auch noch fast völlig im Dunkeln.

Aus den Raumerfüllungsverhältnissen innerhalb der Lösung kann man ohne weiteres schließen, daß die gelösten Moleküle schon bei sehr geringer Konzentration ihre gegenseitigen Bewegungen stören müssen. Eirich und Mark[20]) geben z. B. an, daß in der 1proz. Lösung von Stäbchenmolekülen mit einer Dicke von 5Å und einer Länge von 500 Å der Abstand der Molekülschwerpunkte im Mittel nur etwa 100 Å beträgt. Es tritt daher schon bei diesen niedrigen Konzentrationen eine sehr bedeutende gegenseitige Bewegungsbehinderung ein. Ähnliches gilt, wenn auch in geringerem Maße, für geknäuelte Makromoleküle. Von einer gewissen (übrigens nicht genau definierten) Konzentration an, werden Verschlingungen und Verhakungen, schon aus rein geometrischen Gründen, immer häufiger, bis schließlich ein fast netzartiges Gebilde vorliegt und die ganze Lösung sich gleichsam als ein Filz oder Schwamm verhält[21]).

Neben dieser gegenseitigen Behinderung der Teilchen aus räumlichen Gründen ist auch mit Kraftwirkungen zwischen den Teilchen zu rechnen. Ebenso wie in den konzentrierteren Lösungen niedermolekularer Substanzen oft Molekülassoziationen auftreten, muß auch bei den makromolekularen Lösungen mit der analogen Erscheinung gerechnet werden. Solche Assoziationen sind durchwegs Gleichgewichte: die Assoziationsverbindungen werden dauernd dissoziiert und wieder neugebildet. Bei makromolekularen Substanzen mit Kettenmolekülen hat man sich die analoge Erscheinung wohl so vorzustellen, daß die Ketten an gewissen Stellen, wo sie unter günstigen Umständen zusammenstoßen, mitein-

[17]) Siehe J. Duclaux, Viscosité (Paris 1934), 69; vgl. die Versuche von A. Dobry, J. Chim. physique **35**, 20 (1938) und Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).

[18]) H. A. Stuart, Naturwiss. **31**, 123 (1943).

[19]) A. Lüttringhaus, Naturwiss. **30**, 40 (1942).

[20]) Eine Aufzählung der Effekte, die hier auftreten können, haben neuerdings H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **99**, 172 (1942) gegeben. Siehe auch F. Eirich und H. Mark, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 1 (1936).

[21]) Siehe z. B. K. H. Meyer und A. J. van der Wijk, Kolloid-Z. **101**, 53 (1942); J. Duclaux, „Rigidité, thixotropie, coacervation" (Paris 1934).

ander verkleben, Haftpunkte bilden. Diese werden dann mehr oder weniger zeitbeständig sein können, je nachdem die Energie, die zu ihrer Loslösung aufzubringen ist, größer oder kleiner ist. Es kann sich dann in der Lösung eine dauernde zusammenhängende Netzstruktur ausbilden, deren zeitlich unbeständige Knotenpunkte (Haftstellen) jedoch fortwährend wechseln, so daß der flüssige Charakter erhalten bleibt.

Diese Haftpunkte mit beschränkter Lebensdauer tragen in erheblichem Maße zur Viskosität bei, indem sie wieder (im Kuhnschen Sinn) Zusammenhaltsmechanismen darstellen, denen man einen Elastizitätsmodul und eine Relaxationszeit zuordnen kann[22]) (vgl. die dritte Arbeit dieser Serie).

Je nachdem die Anzahl und insbesondere die Lebensdauer der Haftpunkte zunimmt, ergeben sich sämtliche Übergänge zu den festen gelartigen Systemen. Eben aus diesem Grunde dürften diese Überlegungen im besonderen für das Verständnis der Gelbildung und Gelstruktur von Interesse sein. Umgekehrt bilden die Anschauungen über die Gelstruktur, zu denen man auf verschiedenen Wegen gekommen ist, eine starke Stütze für unsere Betrachtungen. Es sei z. B. auf die kritische Arbeit von Busse[23]) hingewiesen, der in sehr überzeugender Weise die Netzstruktur der Gele beleuchtet hat[24]). Wenn diese Netzstruktur in den gelartigen Systemen besteht, so liegt eine ähnliche Struktur wohl auch schon in den Lösungen vor. Es ist nur die Anzahl und vor allem die Lebensdauer der Haftpunkte eine andere.

Der Sol—Gel-Übergang vollzieht sich immer dann, wenn Bedingungen eintreten, bei denen die gelöste Substanz in dem Lösungsmittel nicht mehr vollständig löslich ist (Zusatz eines Nichtlösungsmittels, Temperaturveränderung) bei wässerigen Lösungen eventuell auch Zusatz von Salzen*). Unter diesen Bedingungen wird sich auch im Parallelversuch die trockene gelöste Substanz beim Zusammenbringen mit dem Lösungsmittel nicht mehr lösen und höchstens darin beschränkt quellen. Die energetischen Verhältnisse sind nun eben derart, daß zeitlich genügend beständige Haftpunkte möglich geworden sind. Auch eine Änderung der Anzahl Haftpunkte käme in Betracht; sie könnte aber oft auch geringfügig sein, weil die Volumkonzentration im Gel nach der Gelatinierung größenordnungsmäßig dieselbe ist als die der Lösung. Es wird gewissermaßen die Struktur der Lösung bei der Koagulation fixiert.

Mit der Zunahme der Lebensdauer der Haftstellen kann auch eine Verzögerung ihrer räumlichen Ausdehnung einhergehen. Besonders wichtig in diesem Zusammenhang dürfte die „Ordnung in kleinsten Bereichen“[25]) sein, die bei anisodiametrischen Teilchen z. B. schon aus rein geometrischen[26]) aber vor allem aus energetischen Gründen wahrscheinlich ist. Dieses Prinzip der Nahordnung besagt, daß Abschnitte benachbarter Moleküle eine ausgeprägte Neigung zur Parallelordnung besitzen. Es läßt sich so leicht verstehen, daß die Haftpunkte unter Umständen zu „Kristallisationszentren“ auswachsen können, ein Bild, das bereits im Jahre 1936 in besonders einleuchtender Weise von Eirich und Mark[20]) und später auch von O. Kratky[26a]) entwickelt wurde. Der Begriff „Kristallisationszentren“ möge hier in sehr allgemeinem Sinne verstanden werden. Sie können dadurch zustande kommen, daß mehrere aufeinanderfolgende Kettenglieder zweier Moleküle in der kristallinen Anordnung „einschnappen“. Von besonderer Bedeutung für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität werden sich aber solche Kristallisationszentren erweisen, an denen mehr als zwei Moleküle beteiligt sind (mehrfache Haftpunkte).

Merkliche Zeiteffekte, die man bei Lösungen der hier betrachteten Art (und auch beim Altern von Gelen) manchmal beobachtet hat, lassen sich im Sinne eines, nach Änderung der Zustandsbedingungen des Systems, mit endlicher Geschwindigkeit sich einstellenden Assoziationsgleichgewichtes deuten. Die von Frankel[28]) untersuchten Änderungen der Eigenschaften von Gelatinelösungen nach erfolgter Temperaturänderung zeigten einen zeitlichen Gang, der sich bisweilen über 75 Stunden ausstreckte. Daß die Einstellung der Assoziationsgleichgewichte, insbesondere die Bildung mehrfacher Haftpunkte, solche lange Zeit beanspruchen kann, ist bei den vorliegenden netzartigen Strukturen nicht verwunderlich. Etwas ähnliches dürfte für den von Mardless[29]) verfolgten Tyndall-Effekt mitbestimmend sein. Dieser Autor läßt heiße Organosole von Zelluloseazetat abkühlen und findet

[22]) Ähnliche Überlegungen bei S. A. Glückmann, Acta Physicochim. URSS. **13**, 379 (1940).

[23]) W. F. Busse, J. physical Chem. **36**, 2862 (1932).

[24]) Vgl. weiter P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 71 (1938); **96**, 351 (1941); **97**, 231 (1941).

*) Anm. bei der Korrektur. Wir danken Herrn Prof. Wo. Ostwald für die Bemerkung, daß bei thixotropen Systemen verwickeltere Verhältnisse vorliegen dürften.

[25]) O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934); **84**, 149 (1938); P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 71 (1938).

[26]) H. A. Stuart, Naturwiss. **31**, 123 (1943).

[26a]) Zum Beispiel O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).

[28]) M. Frankel, Kolloid-Z. **45**, 355 (1928).

[29]) E. W. J. Mardless, Trans. Faraday Soc. **18**, 318 (1923).

eine Tyndall-Streuung, die in Abhängigkeit der Konzentration ein Maximum aufweist. In den konzentrierteren Systemen können sich also die für den Tyndall-Effekt maßgebenden größeren Teilchen nicht mehr ausbilden, was wir der netzartigen Struktur dieser Lösungen (starke gegenseitige Behinderung der Teilchen) zuschreiben möchten.

Wenn man sich einmal an Hand solcher Beispiele klargelegt hat, wie sehr die Bildung der Kristallisationskeime durch die netzartige Struktur der Lösung erschwert wird, so werden auch andere auffallende Erscheinungen, die man bisweilen beschrieben findet, etwas weniger merkwürdig. Es sei z. B. an eine Beobachtung Glückmanns[30]) erinnert, der darauf hinweist, daß die Viskosität einer Zellulosenitratlösung von der Vorgeschichte abhängt. Wird eine, aus konzentrierter Lösung gefällte, Nitrozellulose bis zu einer Konzentration von 3 Proz. gelöst, so findet man eine bedeutend höhere Viskosität, als wenn die 3proz. Lösung aus einer 0,3proz. durch Einengen in Vacuo dargestellt wird. Weiter weisen die Zellulosenitratfilme, die man durch Eintrocknen einer 10proz. Lösung erhält, nach Desmaroux und Mathieu[31]) einen größeren Kristallisationsgrad auf als die durch Eintrocknen der 3proz. Lösung erhaltenen Filme (röntgenographisch bestimmt). Es wäre von großem Interesse, bei diesen Erscheinungen auch den Zeiteinfluß genau zu verfolgen.

Insbesondere wollen wir hier noch hinweisen auf die jüngsten Ausführungen von H. L. Bredée und anderen Autoren[32]) über den Einfluß der Konstitution des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels auf die Viskosität-Konzentrationsfunktion. Es geht daraus hervor, daß die Steilheit des Viskositätsanstieges außer vom Teilchengewicht und von der Teilchengestalt auch merklich von der Konstitution der gelösten Substanz und von der Art des Lösungsmittels abhängt. Die Viskosität-Konzentrationskurve verläuft steiler, je nachdem das Polymer mehr polare Gruppen enthält und somit mehr zur Assoziation befähigt ist. In Übereinstimmung damit steigt die Viskosität in „guten Lösungsmitteln" mit der Konzentration schneller an als in weniger guten.

Die obigen Ausführungen bringen gewiß nicht etwas völlig neues, und sie sind auch nicht imstande, die ganze Fülle von Erscheinungen, die man bei den konzentrierteren Lösungen hochmolekularer Stoffe beobachtet, mit einem Male aufzuklären. Wir hoffen aber wenigstens gezeigt zu haben, daß sie gewisse fruchtbare Elemente enthalten und daß es wahrscheinlich möglich sein wird, mit ihrer Hilfe mehrere Erscheinungen, die bis heute wenig beachtet blieben, noch mehr von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu betrachten.

Zusammenfassung.

Es werden einige Gesichtspunkte zum Verständnis der Viskosität von Lösungen makromolekularer Substanzen hervorgehoben, die, wie es uns scheint, bis heute ungenügend beachtet wurden.

Die bisherigen Theorien der Viskosität extrem verdünnter Lösungen haben entweder starre anisodiametrische Teilchen oder starre Molekülknäuel vorausgesetzt. Es scheint uns wahrscheinlicher, daß die Knäuel im Strömungsgefälle dauernd deformiert werden und gleichzeitig wieder in ihre wahrscheinlichste Gestalt zurückzukehren bestrebt sind. Das Produkt des Schubmoduls, den man der bei der Knäueldeformation erzeugten Spannung zuordnen kann, und der Relaxationszeit dieser Deformation liefert einen Beitrag zur Viskosität, der — wie in der nächsten Abhandlung gezeigt wird — den Beobachtungen quantitativ gerecht wird.

Es wird weiter darauf hingewiesen, daß unter den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen, die dauernd wechselnden Assoziationsbindungen zwischen den Ketten eine wichtige Rolle spielen dürften. Diese Assoziationen finden an lokalen Verklebungsstellen (Haftpunkten) statt und stellen (im Kuhnschen Sinne) einen Zusammenhaltsmechanismus mit beschränkter Lebensdauer dar, der erheblich zur Viskosität beitragen kann (vgl. auch die dritte Arbeit dieser Serie). Diesen Betrachtungen kommt auch für das Verständnis der Gelbildung und Gelstruktur Bedeutung zu. Es wird gezeigt, daß mehrere, bis jetzt wenig beachtete Erscheinungen, in dieser Weise gedeutet werden können.

[30]) S. A. Glückmann, Acta Physicochim. URSS. **13**, 379 (1940).

[31]) J. Desmaroux und M. Mathieu, C. R. Acad. Sci. **194**, 2053 (1932).

[32]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **99**, 171 (1942); M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **101**, 59, 129 (1942).

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.

Longitudinale Streuung ultraroter Strahlen und Molekulargewicht bei hoch- und niedermolekularen Substanzen.

Von W. W. Lepeschkin (Wien). (Eingegangen am 13. August 1943)

1. In meinen früheren Arbeiten[1]) habe ich eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung bei hochmolekularen Substanzen beschrieben, die auf der Messung der longitudinalen Streuung (Plotnikow-Effekt) in ihren Lösungen beruht. Diese Methode kann auch auf niedermolekulare Substanzen, z. B. an Zerfallprodukten der Proteine, angewandt werden, wenn der Einfluß der chemischen Struktur der Substanz berücksichtigt wird. Obwohl einzelne Vertreter der früher untersuchten Substanzen (Proteine, Polystyrole) strukturelle Verschiedenheiten haben, besitzen ihre Moleküle einen gemeinsamen Charakter, indem sie alle sehr lange Hauptvalenzketten haben, die für die longitudinale Streuung ultraroter Strahlen besonders wichtig sind. Infolgedessen war die Streuung auch bei Proteinen, die verschiedenartig strukturiert sind, wie z. B. Eialbumin, Hämozyanin oder Tabakmosaikvirus, nur vom Molekulargewicht abhängig. Dagegen kann der Einfluß der Molekularstruktur bei niedermolekularen Substanzen, die keine oder nur kurze Hauptvalenzketten besitzen, auf die longitudinale Streuung sehr bedeutend sein. Eine gleiche Abhängigkeit der Streuung vom Molekulargewicht, wie sie bei hochmolekularen Verbindungen beobachtet wird, ist also nur bei niedermolekularen Substanzen mit gleicher Struktur, d. h. bei Homologen, zu erwarten. Andererseits kann der Einfluß einer bestimmten Molekularstruktur bei niedermolekularen Substanzen offenbar im vollen Maß erst beim Vergleich der Streuung bei diesen Substanzen mit der bei hochmolekularen Substanzen hervortreten.

2. Zunächst wurde die Streuung beim Eialbumin mit der der Saccharose verglichen. Die Vorbereitung der optisch leeren Albuminlösungen wurde in meinen früheren Arbeiten beschrieben. Die verwendeten Sorten der Saccharose waren: Saccharose für kalorimetrische Untersuchungen Schering-Kahlbaum und grobkristallinischer mit Wasser gewaschener und getrockneter Rohrzucker des Handels. Nach dem zweimaligen Filtrieren einer 10proz. Lösung der ersteren Sorte durch den Filter 575 (Schleicher und Schüll) zeigte sie einen Tyndall-Effekt im weißen Licht, der demjenigen einer 0,00016proz. Kolophonium-Suspension gleich war. Der Tyndall-Effekt ihrer 8,5proz. Lösung entsprach 0,00014 Proz. Kolophonium, der ihrer 80proz. Lösung (80 g in 100 ccm der Lösung) 0,0015 Proz. Kolophonium. Das Verhältnis Tyndall-Effekt/Konzentration war also gleich $16{,}10^6$, $16{,}10^6$ und $18{,}10^6$. Diese Proportionalität beider Größen und die früher von mir gefundene Tatsache, daß der Tyndall-Effekt der Emulsionen und Albuminlösungen bei großen Konzentrationen von derselben unabhängig ist[2]), weisen darauf hin, daß der Tyndall-Effekt der Saccharoselösungen im weißen Licht nicht durch Saccharose selbst, sondern durch ihre Verunreinigungen verursacht wird. Dieser Schluß wird dadurch bestätigt, daß der Tyndall-Effekt einer 10proz. Lösung der Saccharose der zweiten Sorte dem einer 0,00006 Proz. Kolophoniumsuspension gleich gefunden wurde, also mehr als um das Doppelte schwächer. Saccharose wird bekanntlich vom Zellsaft gewonnen, der auch Dextrin enthält. Es ist wahrscheinlich, daß kleine Mengen desselben sich durch keine Mittel entfernen lassen. Diese Substanz ist hochmolekular, jedoch offenbar in so kleiner Menge der Saccharose beigemischt, daß sie ihre longitudinale Streuung nicht beeinflussen kann. Im Dunkelrot (Filter R.G. 5, Schott, Jena) zeigten Saccharoselösungen keinen Tyndall-Effekt.

3. Die longitudinale Streuung ultraroter Strahlen (Lichtfilter R.G. 5, Schott, Jena) wurde im Apparate gemessen, der in meinen oben zitierten Arbeiten ausführlich beschrieben wurde. In Anwendung an niedermolekulare Substanzen mußte aber der Abstand des Lichtbündels vom Rande der Streifenblende der Küvette *a* bis 2 und sogar 1 mm vermindert werden. In diesem Falle ergab die Bestimmung der Streuung in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Küvette eine meßbare Größe, die auch die Streuung der Strahlen am Öffnungsrande der letzten Blende enthielt, der, trotzdem er sehr scharf und mit Ruß bedeckt war, ein schwaches Glitzern im weißen Licht zeigt. Der infolgedessen entstandene Streuungshalbkreis mußte von den Streuungshalbkreisen der zu untersuchenden Lösungen abgezogen werden. Um den Einfluß dieser Blendenstreuung und auch den der Lichtstreuung durch die vordere Küvettenwand zu beseitigen, wurde in den Versuchen, wo die longitudinale Streuung sehr schwach war, in die Küvette eine gebogene Messingplatte („Einsatzplatte") eingesetzt, wie Fig. 1 zeigt. Diese Platte

[1]) W. W. Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 254 (1941); **314**, 135 (1943); Kolloid-Z. **105**, 141, 144 (1943).

[2]) W. W. Lepeschkin, Protoplasma **33**, 63 (1939); Biochem. Z. **309**, 262 (1941).

Fig. 1. Ein vertikaler Durchschnitt durch die Einsatzplatte E und Küvette. L = Lichtbündel, B = Streifenblende der Küvette. P = Photographische Platte. 4/5 Naturgröße.

hielt nur die erwähnten Strahlen, nicht aber die Strahlen der longitudinalen Streuung ab.

4. Die Bestimmung der Streuung für Saccharoselösungen verschiedener Konzentration ergab, bei $a = 2$, Schichtdicke der Lösung 10 mm, Expositionszeit 180 Sek., die folgenden Werte der Streuung, ausgedrückt in Quadratmillimetern der Streuungshalbkreise:

Konzentration, Gramm in 100 ccm:	5	10	20	40	80
Streuung ultraroter Strahlen:	31	56	85	162	186

Wie bei Albumin (vergleiche meine Arbeit 1941), nimmt also die Streuung der Saccharose bei kleinen Konzentrationen fast proportional derselben zu, um bei größeren Konzentrationen nur schwach zu wachsen.

5. Beim Vergleich der longitudinalen Streuung der Saccharose mit der von Albumin, mußte, wie früher (vergleiche oben zitierte Arbeiten), die Absorption der Strahlen, für die die verwendeten photographischen Platten (Agfa, infrarot, 800, rapid) empfindlich sind, durch die untersuchten Lösungen berücksichtigt werden. Diese Absorption wurde auch diesmal auf einem photographischen Wege ermittelt. Während Saccharoselösungen keine nennenswerte Absorption zeigten, wurde sie für eine 10proz. Lösung von Albumin zu 16 Proz. des einfallenden Lichts bestimmt. Für andere Lösungen wurde sie aus dieser Größe berechnet. Da die Versuche ohne die Einsatzplatte (vergleiche Abschnitt 3) gemacht wurden, wurde von den erhaltenen Streuungsgrößen die Streuung abgezogen, die in der mit destilliertem Wasser gefüllten Küvette beobachtet wurde (gewöhnlich $B = 5$ bis 6). In den unten angeführten Versuchen waren die Platten von ungleichem Alter und also nicht gleich gegen ultrarote Strahlen empfindlich. Dagegen wurde die Streuung in Albumin- und Saccharoselösungen in einzelnen Versuchen an einem und demselben Tage, also mit gleich empfindlichen Platten, bestimmt. Die folgenden Streuungsgrößen sind in Quadratmillimetern der Streuungshalbkreise ausgedrückt:

Versuch Nr.		1	2	3	4	5	6
Albumin	Konzentration (Gramm in 100 ccm)	10	8,5	7,8	6	20	12
	Streuung	231	191	170	107	280	116
Saccharose	Konzentration (Gramm in 100 ccm)	10	8,5	7,8	6	20	6
	Streuung	65	55	43	36	85	32
Verhältnis der Streuungen		3,5	3,4	3,9	3	3,3	3,6

Das mittlere Verhältnis der Streuungen des Albumins und der Saccharose ist 3,4 und also kleiner als das Verhältnis der Kubikwurzeln aus den Molekulargewichten dieser Substanzen: $\sqrt[3]{\frac{34000}{342}} = 4{,}7$. Dieser Unterschied ist der verschiedenen Struktur beider Substanzen zuzuschreiben, und zwar üben wahrscheinlich Hydroxyle der Saccharose einen fördernden Einfluß auf die Streuung aus. Am nächsten steht das gefundene Verhältnis dem der Wurzeln vierter Potenz aus den Molekulargewichten: 3,2. Bezeichnen wir die Streuung bei der hochmolekularen Substanz mit S_1, die bei der niedermolekularen mit S_2, und sind M_1 und M_2 Molekulargewichte dieser Substanzen, so können wir das Verhältnis $\sqrt[3]{\frac{M_1}{M_2}} \Big/ S_1 : S_2$ als Strukturfaktor k bezeichnen. Im Falle der Saccharose ist dieser Faktor $k = 4{,}7 : 3{,}4 = 1{,}38$.

Leider konnte die Streuung der Monosaccharide mit der der Saccharose und des Albumins nicht verglichen werden, weil es unmöglich war, Monosaccharide so gut zu reinigen, daß sie keine Polysaccharide enthielten, so daß ein sicherer Schluß über ihren Strukturfaktor unmöglich war: mit den Präparaten von Lävulose, Merck, puris. cryst., und Galaktose habe ich in gleich konzentrierten Lösungen eine stärkere longitudinale Streuung ultraroter Strahlen erhalten als bei Saccharose.

6. Um den Einfluß der Karboxylgruppen auf die longitudinale Streuung zu untersuchen, wurde diese Streuung bei Saccharose und Zitronensäure verglichen. Saccharose war von Schering-Kahlbaum, für kalorimetrische Untersuchungen, Zitronensäure von Merck, pro Analyse. Eine 10proz. Lösung der letzteren zeigte keinen merklichen Tyndall-Effekt, weder im weißen noch im dunkelroten Licht, so daß die Streuung ultraroter Strahlen auch in Lösungen dieser

Substanz, wie bei Saccharose, eine reine longitudinale Streuung ist. Da die Versuche auch diesmal ohne die Einsatzplatte gemacht wurden, wurde die Wasser—Blenden—Küvetten—Streuung von den erhaltenen Werten abgezogen. Die Absorption der für die Platten wichtigen Strahlen durch Zitronensäurelösungen war unmerklich. Die bei Expositionszeit 180 Sek., Schichtdicke der Lösungen 10 mm und $a = 3$ (Vers. 7) oder $a = 2$ (andere Versuche) erhaltenen Werte, ausgedrückt in Quadratmillimetern der Fläche der Streuungshalbkreise waren die folgenden:

Versuch Nr.		7	8	9	10
Saccharose	Konzentration (Gramm in 100 ccm)	10	8,5	8,5	20
	Streuung	27	38	35	31
Zitronensäure	Konzentration (Gramm in 100 ccm)	10	8,5	8,5	20
	Streuung	24	34	28	36
Verhältnis der Streuungen		1,12	1,12	1,24	1,16

Die Kubikwurzel aus dem Verhältnisse der Molekulargewichte der Saccharose und Zitronensäure ist $\sqrt[3]{\frac{342}{192}} = 1{,}21$ und also etwas größer als das gefundene mittlere Verhältnis der Streuungen 1,16, die Wurzel der vierten Potenz aus dem Verhältnis der Molekulargewichte 1,15 ist dagegen dem letzteren sehr nahe. Der Strukturfaktor der Zitronensäure $k = 1{,}38 \cdot \frac{1{,}21}{1{,}16} = 1{,}43$. Es ist also anzunehmen, daß Karboxylgruppen noch einen stärkeren fördernden Einfluß auf die longitudinale Streuung als Hydroxyle ausüben.

7. Wie früher erwähnt, können wir bei niedermolekularen Substanzen nur im Falle der Homologen eine ähnliche Abhängigkeit der Streuung vom Molekulargewicht wie bei hochmolekularen Substanzen erwarten. Diese Erwartung ist in der Tat berechtigt, wie der Vergleich der Streuungen bei Amyl- und Oktylalkohol zeigt. Beide Substanzen wurden von Merck bezogen und in Quarz überdestilliert. Sie zeigten keinen Tyndall-Effekt weder im weißen noch im dunkelroten Licht (Lichtfilter R.G. 5). Sie wurden als solche oder in gelöster Form untersucht. Als Lösungsmittel dienten Methylalkohol und Äther, wobei in 4 Vol. dieser Substanzen 1 Vol. Amylalkohol oder Oktylalkohol gelöst wurden. Von der erhaltenen Gesamtstreuung wurde die Streuung des Lösungsmittels abgezogen. Die longitudinale Streuung im in Quarz umdestillierten Äther war $F = 14{,}4$ qmm, die im in Quarz destillierten Methylalkohol war $F = 0$. Alle Versuche wurden mit der Einsatzplatte (vgl. Abschnitt 2) gemacht. Die Absorption der für die Platten wichtigen Strahlen war unmerklich. Bei Expositionszeit 180 Sek., $a = 1{,}5$ mm, Schichtdicke der Flüssigkeiten 10 mm wurden die folgenden Streuungswerte (ausgedrückt in Quadratmillimetern der Fläche der Streuungshalbkreise) gefunden:

Versuch Nr.	11	12	13	14
Ungelöst oder gelöst	Ungelöst	Ungelöst	Gelöst in Äther	Gelöst in Methylalkohol
Amylalkohol	29,1	17,8	36,6—14,4 = 22,2	19,6
Oktylalkohol	32,1	18,9	40 —14,4 = 25,6	23,9
Verhältnis der Streuungen	1,13	1,06	1,16	1,21

Das mittlere Verhältnis der Streuungen beider Alkohole 1,14 ist beinahe dem Verhältnisse der Kubikwurzeln aus ihren Molekulargewichten gleich: $\sqrt[3]{\frac{130}{88}} = 1{,}13$.

8. Bei der Hydrolyse der Eiweißkörper zerfallen ihre Kettenmoleküle unter der Bildung neuer Karboxylgruppen. Wir sind also berechtigt anzunehmen, daß der Strukturfaktor der niedermolekularen Substanzen, die dabei entstehen, noch größer als bei Zitronensäure sein kann und daß das Verhältnis der Streuungen beim Vergleich des Albumins mit Abbauprodukten der Proteine wahrscheinlich der Wurzel vierter Potenz aus dem Verhältnisse der Molekulargewichte gleich ist. Um diese Annahme zu prüfen, vergleichen wir die Streuung des Eialbumins mit der eines Abbauprodukts der Gelatine, das mir von Dr. Jirgensons (Chemisches Institut, Riga) liebenswürdig zugesandt wurde. Nach seinen Angaben hat dieses Abbauprodukt das Molekulargewicht ca. 1000[3]). Die Lösungen dieser Substanz in Wasser waren

[3]) Jirgensons, Z. prakt. Chem. **159**, 303 (1942).

vollkommen klar und zeigten keinen Tyndall-Effekt im Dunkelrot (Filter R.G. 5), so daß die beobachtete Streuung ultraroter Strahlen in diesen Lösungen, wie in Albuminlösungen, eine reine longitudinale Streuung war. Die Absorption der Strahlen, für die die verwendeten Platten empfindlich sind, durch diese Lösungen war unmerklich. Die Resultate der Streuungsmessung bei Expositionszeit 180 Sek., Schichtdicke 10 mm und $a = 2$ sind unten angegeben. Da diesmal keine Einsatzplatte gebraucht wurde, wurde von den erhaltenen Werten die Wasser-, Blenden- und Küvetten-Streuung abgezogen.

Versuch Nr.		15	16	17
Albumin	Konzentration (Gramm in 100 ccm)	3,4	10	3,4
	Streuung	80	168	105
Abbauprodukt	Konzentration (Gramm in 100 ccm)	3,4	10	3,4
	Streuung	40	99	47
Verhältnis der Streuungen		2	1,7	2,3

Das mittlere Verhältnis der Streuungen 2 ist kleiner als das Verhältnis der Kubikwurzeln aus den Molekulargewichten: $\sqrt[3]{\frac{34000}{1000}} = 3{,}2$ und sehr nahe dem Verhältnis der Wurzeln vierter Potenz: $\sqrt[4]{34} = 2{,}4$. Der Strukturfaktor $k = 1{,}6$. Wir sehen also ein, daß die ausgesprochene Annahme richtig ist.

9. Eine meßbare longitudinale Streuung, die bei Expositionszeit 180 Sek., Schichtdicke 10 mm, mit ganz frischen (also mit den empfindlichsten) infraroten Platten (800, Rapid) aufgenommen werden konnte, wurde nur bei den Substanzen beobachtet, deren Moleküle wenigstens 4 oder 5 miteinander direkt oder durch Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatome enthalten. In Quarz destillierte Methyl-, Äthyl- und Propylalkohole, Chloroform, Pyridin und eine 10proz. Lösung des Harnstoffs zeigten keine meßbare longitudinale Streuung im Dunkel- und Ultrarot (alle Versuche wurden mit der Einsatzplatte gemacht). Dagegen zeigten Substanzen, deren Atomketten 5 und mehr Kohlenstoffatome enthielten, immer eine longitudinale Streuung, die im in meiner früheren Arbeit beschriebenen Apparate gemessen werden konnte. Diese Streuung war nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch von der Molekularstruktur abhängig. So war z. B. die Streuung in den Substanzen mit einem ungefähr gleichen Molekulargewicht stärker in den Substanzen, die Sauerstoff enthielten: sie war stärker in Phenolen und Alkoholen als in Kohlenwasserstoffen. War aber die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff unterbrochen, so war die Streuung geringer als bei einer ununterbrochenen Kette. Im Vergleich mit der Streuung bei Amylalkohol, war z. B. die bei Äther 1,5mal schwächer, obwohl das Molekulargewicht des letzteren nur 1,05mal kleiner als das der ersteren ist usw.

Zusammenfassung.

Die für hochmolekulare Substanzen aufgestellte Regel, daß die longitudinale Streuung (Plotnikow-Effekt) ultraroter Strahlen der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht der streuenden Substanz proportional ist, ist nur für niedermolekulare homologe Substanzen gültig, während bei anderen niedermolekularen Substanzen die Streuung nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch von der Molekularstruktur abhängig ist. Die Anwesenheit von Hydroxylen und noch mehr die von Karboxylen fördert die Streuung. Infolgedessen ist das Verhältnis der Streuung in einer hochmolekularen Substanz zu der in einer niedermolekularen Substanz, die Hydroxyle und Karboxyle enthält, kleiner als das Verhältnis der Kubikwurzeln aus den Molekulargewichten, und der Strukturfaktor größer als 1. Dieser Faktor ist bei Saccharose gleich 1,38, bei Zitronensäure 1,43 und bei einem Abbauprodukt der Gelatine 1,6. Als eine praktische Regel ist zu betrachten, daß die Streuung solcher Substanzen bei ihrem Vergleich mit der einer hochmolekularen Substanz der Wurzel vierter Potenz aus dem Molekulargewicht proportional ist. Diese Regel gibt die Möglichkeit, das Molekulargewicht niedermolekularer Abbauprodukte der Proteine zu bestimmen.

Aus der Chemischen Abteilung der Reichsforschungsanstalt für Kleintierzucht, Celle.

Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser.

II. Mitteilung.

(Eingegangen am 18. August 1943)

Von Walter Scheele (Celle und Hannover).

I. Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) wurde eine konventionelle Methode entwickelt, mit Hilfe der es möglich ist, Fließkurvendiagramme solcher Kunststoffe auszuwerten, die in einem großen Temperaturbereich die Erscheinung des Quasifließens zeigen. Um in solchen Fällen eine Vorstellung von der Abhängigkeit der Fließerscheinungen von der Temperatur zu gewinnen, wurde der Begriff der Verformungsleistung abgeleitet und durch

$$W\eta_{(Q)} = \int \tau \cdot dv \qquad (1)$$

definiert. In (1) bedeuten $W\eta_{(Q)}$ die Verformungsleistung, τ die Schubspannung und v die Fließgeschwindigkeit. Trägt man $\log W\eta_{(Q)}$ gegen $1/T$ auf, so erhält man für jeden Kunststoff eine Gerade, weswegen man für die Temperaturabhängigkeit von $W\eta_{(Q)}$

$$\log \frac{1}{W\eta_{(Q)}} = \log \varphi_W = \log A - \frac{K}{T} \cdot \log e \qquad (2)$$

schreiben kann. In (2) sind A und K Konstanten, die zur Charakterisierung der Temperaturfunktion der Verformungsleistung herangezogen werden können. Von besonderer Bedeutung ist die Konstante K, die eine Energiegröße darstellt, an Hand deren Größe gewisse Vorstellungen über den inneren Zusammenhaltsmechanismus gewonnen werden können. φ_W wurde von uns in Analogie zu dem als Fluidität bezeichneten reziproken Wert der Viskosität Verformungsfähigkeit benannt.

Die Anwendung der geschilderten Methode ist an die Einstellung eines stationären Fließvorganges bei der Messung der Fließgeschwindigkeit v für verschiedene Temperaturen und Schubspannungen gebunden. Für die im Höppler-Konsistometer realisierte Versuchsanordnung bedeutet das also: Die mit der Stoppuhr gemessenen Zeiten, die der Flächenstab oder die einzelnen Kugelstäbe benötigen, um eine bestimmte Wegstrecke in das betreffende Material einzudringen, müssen einen konstanten Wert annehmen, dürfen also keinen Gang zeigen. Wir fanden, daß diese Voraussetzung bei Polyvinylazetaten verschiedenen Polymerisationsgrades ausgezeichnet erfüllt ist und daß sich auch in vielen anderen Fällen stationäres Fließen einstellt. Zuweilen jedoch lassen sich keine einwandfreien Fließkurven ermitteln, weil der stationäre Fließvorgang sich entweder gar nicht oder aber viel zu langsam einstellt, und diese Erscheinung ist dann bei ein und demselben Kunststoff wiederum von der Temperatur und der jeweiligen Schubspannung abhängig. Z. B. stellt sich unter allen Umständen stationäres Fließen um so leichter ein, je höher die Schubspannung gewählt wird. Man gewinnt den Eindruck, als ob die Verhältnisse sich um so mehr komplizieren, je unterschiedlicher die intermolekularen Zusammenhaltsmechanismen sind. Auf die von W. Kuhn[2]) genauer dargelegten Vorstellungen angewendet, bedeutet das also, daß sich stationäres Fließen um so schwieriger ausbildet, je unterschiedlicher die Relaxationszeiten der einzelnen Zusammenhaltsmechanismen werden. Je kautschukartiger ein Kunststoff oder eine Kunststoffkombination ist, desto geringer wird die Möglichkeit, die Fließkurven einwandfrei zu ermitteln.

Die Anwendung der Methode ist weiterhin an eine sorgfältige Vorbereitung der Meßproben gebunden. Wird auf diesen Umstand nicht ganz besonders geachtet, lassen sich keine reproduzierbaren Fließkurven ermitteln. Die zur Messung bestimmten Proben dürfen daher u. a. keine inneren Spannungen aufweisen, müssen sich demnach in einem „strukturellen" Gleichgewichtszustand befinden.

In unserer ersten Mitteilung über die Rheometrie organischer Gläser konnten wir zeigen, daß der Winkel, den die Temperaturfunktion der Verformungsleistung mit der T-Achse bildet, als ein Maß für die Temperaturbeständigkeit eines Kunststoffes angesehen werden darf. Bei einigen Polyvinylazetaten war dieser Winkel nämlich um so kleiner, je höher der Polymerisationsgrad war; und das bedeutet also, daß — in Übereinstimmung mit der Erfahrungstatsache, wonach die Temperaturbeständigkeit thermoplastischer Gläser mit steigendem Polymerisationsgrad zunimmt — die Richtungskonstanten der Geraden [Werte für K in (2)] abnehmen, wenn die Temperaturbeständigkeit ansteigt[2a]). Man kann dieses Ergebnis auch anders ausdrücken und sagen: Die Einsatzbreite des betreffenden

[1]) W. Scheele, M. Alfeis und L. Lahaye, Kolloid-Z. **103**, 1 (1943).

[2]) W. Kuhn, Angew. Chem. **52**, 289 (1939); ebenda **45**, 20 (1939) (Diskussionsbemerkung).

[2a]) Bemerkenswerterweise wird die Richtungskonstante der Viskositäts-Temperaturfunktion eines Kunststoffes mit steigendem Polymerisationsgrad nicht geändert; nur eine Parallelverschiebung der Kurven wird beobachtet [E. Jenckel, Z. angew. Chem. **51**, 563 (1938)].

Kunststoffes ist um so größer, je kleiner die *K*-Werte gefunden werden, wobei man unter der Einsatzbreite den Temperaturbereich verstehen muß, innerhalb dessen sich der Logarithmus der Verformungsleistung um einen ins Auge gefaßten Betrag ändert. In zweiter Linie interessiert auch die Lage der Temperaturfunktion der Verformungsleistung, also der Temperaturbereich, in dem sich die Verformungsvorgänge abspielen.

Wir haben nun inzwischen unsere rheometrischen Untersuchungen fortgesetzt, wobei wir es uns zur besonderen Aufgabe machten, den Einfluß zu studieren, den Zusätze an Plastifizierungsmitteln auf die Beschaffenheit der Temperaturfunktion der Verformungsleistung ausüben.

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen zu Folien und Filmen ist es zuweilen wünschenswert, das Material geschmeidiger und biegsamer zu machen, was durch Einverleibung niedermolekularer Verbindungen verschiedenster Art erreicht werden kann. Sie werden allgemein als Weichmachungsmittel, Weichmacher oder Plastifizierungsmittel bezeichnet. Hervorragende Bedeutung hat in dieser Hinsicht u. a. eine größere Anzahl hochsiedender Ester der Phthalsäure, der Adipinsäure, der Oxalsäure, der Bernsteinsäure u. ä. m. erreicht. Indessen kann eine Weichmachung auch noch auf andere Art erzielt werden, so daß K. Ueberreiter[3]) zwischen zwei Arten der Weichmachung, nämlich der inneren und der äußeren unterscheidet. Unter innerer Weichmachung versteht man nach Ueberreiter eine Erhöhung der Beweglichkeit der Kettenglieder eines hochpolymeren Körpers, wie sie durch geeignet gesteuerte Mischpolymerisation erreicht werden kann. Als Beispiel sei die Mischpolymerisation von Styrol mit Butadien genannt, die bekanntlich zu den Buna S- und Buna SS-Sorten führt. Unter äußerer Weichmachung versteht man dagegen die bereits erwähnte Beimischung von Weichmachungsmitteln. Vielleicht ist es aber zweckmäßig, bezüglich der Weichmachungseffekte noch weitere Unterschiede zu machen und die folgende Einteilung vorzunehmen:

1. Innere Weichmachung.

a) Innere Weichmachung erster Art: Spezielle Mischpolymerisation durch gemeinsame Polymerisation solcher Monomeren, die eine Erhöhung der Beweglichkeit der Kettenglieder des zu erwartenden Polymerisats hervorrufen.

b) Innere Weichmachung zweiter Art: Erhöhung der Beweglichkeit der Kettenmoleküle gegeneinander durch den Einbau von Seitenketten.

2. Äußere Weichmachung.

a) Echte äußere Weichmachung: Hierunter kann man eine intensive Wechselwirkung zwischen Weichmacher und Kunststoff verstehen. Sie gibt sich schon daran zu erkennen, daß der Kunststoff bereits in geringer Konzentration von dem Weichmacher gelatiniert wird, wobei sich äußerst elastische Gallerten bilden.

b) Unechte äußere Weichmachung: In diesem Falle ist die Fixierung der Weichmachermoleküle durch die Makromoleküle des Kunststoffes weniger ausgeprägt. Vielmehr tritt eine Gelbildung entweder überhaupt nicht oder aber erst bei relativ hohen Konzentrationen an Kunststoff ein.

Über die innere Weichmachung erster Art wurde schon gesprochen (z. B. Mischpolymerisation von Styrol mit Butadien). Die innere Weichmachung zweiter Art kann z. B. bei den verschiedenen Polyvinylazetaten verfolgt werden, wobei sich zeigt, daß mit zunehmender Kettenlänge des zur Azetatisierung des Polyvinylalkohols verwendeten Aldehyds der Transformationspunkt herabgesetzt wird[4]). Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Zelluloseäthern. Bei echter äußerer Weichmachung bewirkt der Weichmacher eine deutliche Gelbildung, woraus man schließen muß, daß eine Fixierung der Weichmachermoleküle an bestimmten Stellen der Makromoleküle, also eine echte Solvatation stattfindet, während bei unechter äußerer Weichmachung die Moleküle des Plastifizierungsmittels sicherlich weit lockerer gebunden sind. Dadurch könnte u. a. der häufig zu beobachtende Umstand erklärt werden, daß aus plastifizierten Folien der Weichmacher bei höherer Temperatur wieder ausgetrieben wird, wie es z. B. bei Mischungen von Polyvinylazetal mit Palatinol F (Phthalsäurediester) der Fall ist. Zweifelsohne aber wird es zwischen beiden Arten äußerer Weichmachung gleitende Übergänge geben.

Was auch immer die Ursache der Weichmachung sein mag, stets kann man feststellen, daß der Transformationspunkt des betreffenden Kunststoffes durch den Zusatz des Weichmachungsmittels herabgesetzt wird. Hierüber hat K. Ueberreiter[5]) in seinen schönen Arbeiten umfangreiches Versuchsmaterial veröffentlicht und auch eingehendere Vorstellungen über den Mechanismus der Wirkungsweise der Weichmacher entwickelt. Die vorliegende Abhandlung behandelt u. a. einige Fälle äußerer Weichmachung; und es soll gezeigt werden, wie sich

[3]) K. Ueberreiter, Z. angew. Chem. **53**, 247 (1940); Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).

[4]) E. Trommsdorff in: R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Band 1 (Leipzig 1942), 174.

[5]) Vgl. Fußnote 3.

diese auf die Temperaturfunktion der Verformungsleistung auswirkt.

II. Experimentelles und Versuchsergebnisse.

Es wurden u. a. die Fließkurvendiagramme eines mit 20 und 30 Proz. Palatinol F plastifizierten Polyvinylazetats gemessen. Zur Untersuchung gelangte also ein System, bei dem ein hochmolekularer Ester durch einen niedermolekularen Phthalsäurediester modifiziert wurde. Gleichzeitig wurden aber auch die Fließkurvendiagramme des nämlichen, mit Vulkanol B behandelten Polyvinylazetats ermittelt. Da Vulkanol ein Kohlenwasserstoff ist, konnte erwartet werden, daß die Verhältnisse vielleicht anders sind wie im ersten Falle. Weiterhin maßen wir die Fließkurvendiagramme eines technischen Polystyrols, das mit 30 bzw. 50 Proz. Palatinol F plastifiziert wurde, womit also ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der mit einem niedermolekularen Phthalsäurediester behandelt war, zur Untersuchung gelangte. Endlich wurde die Temperaturfunktion eines mit 50 Proz. Gelaton III versetzten Polyvinylazetals gemessen. Zur Erhärtung der in unserer ersten Mitteilung über die Rheometrie organischer Gläser gezogenen Folgerungen wurden ergänzend die Fließkurvendiagramme zweier Polyisobutylene mit den mittleren Molgewichten 50000 und 100000 ermittelt.

Zur Herstellung der Kombinationen zwischen Weichmacher und Kunststoff wurde die innige Vermischung beider in Ermangelung eines geeigneten Knetwerkes über den Umweg der Bereitung von Lösungen vorgenommen. Der Kunststoff wurde unter ständigem mechanischem Rühren in einem niedrig siedenden Lösungsmittel gelöst. Erst nach vollständiger Auflösung wurde der Weichmacher hinzugegeben, worauf wiederum längere Zeit gerührt wurde. Die fertige Lösung von Kunststoff und Weichmacher wurde dann auf eine Quecksilberoberfläche gegossen, auf der sich nach dem langsamen Verdunsten des Lösungsmittels eine Folie abschied, die leicht abgehoben werden konnte. Zur Entfernung restlicher Anteile des Lösungsmittels wurden die Folien in einem Trockenschrank 8 Tage und Nächte auf eine Temperatur erhitzt, die wesentlich über der Siedetemperatur des Lösungsmittels lag. Nach dieser Behandlung waren die Folien zur Untersuchung fertig und konnten nun in die Meßnäpfchen des Höppler-Konsistometers eingebracht werden. Hierbei genügte es in manchen Fällen, auf genügend hohe Temperatur im Trockenschrank zu erhitzen, um zu bewirken, daß die Folienstücke zu homogenen und glasklaren Proben ineinander flossen. Manchmal allerdings mußte auch die Sinterpresse dabei benutzt werden. Dann aber erwies es sich als zweckmäßig, die Näpfchen nach Aufheben des Druckes noch einige Tage auf höhere Temperaturen zu tempern, um auf diese Weise die durch den Druck erzeugten inneren Spannungen zu beheben. Aus dem gleichen Grunde durften die Proben auch nicht plötzlich auf Zimmertemperatur abgekühlt werden; denn auch hierbei entstehen Spannungen; vielmehr mußte das Abkühlen auf Zimmer- oder Meßtemperatur langsam und vor allen Dingen etappenweise geschehen. Nur bei derart sachgemäßer Vorbehandlung der Proben kann man erwarten, daß reproduzierbare Fließkurven erhalten werden, worin eine große Schwierigkeit bei diesen Versuchen besteht. Eine allgemein anwendbare Vorschrift für die Vorbehandlung und Bereitung der Meßproben kann wegen der komplizierten Eigenschaften der verschiedenen Kunststoffe überhaupt nicht gegeben werden. Man muß in jedem Falle erst einmal untersuchen, wie man am besten verfährt. Immer aber muß man sich vor Augen führen, daß alle Maßnahmen, die beim Einbringen der Meßproben in die Näpfchen getroffen werden müssen, gleichzeitig die Beseitigung innerer Spannungen zum Ziele haben sollen.

Bevor die Messung der Fließgeschwindigkeit mit der Meßeinrichtung II des Höppler-Konsistometers begann, wurden die Meßnäpfchen mit den Proben in dem im übrigen zur Messung fertigen Apparat mindestens eine Stunde bei der jeweils eingestellten Meßtemperatur getempert. Dann erst wurden die Fließgeschwindigkeiten bei steigenden Schubspannungen ermittelt. Dabei wurde peinlichst darauf geachtet, daß sich der stationäre Fließvorgang bei jeder vorgelegten Schubspannung gut einstellt. Wie nämlich schon in der ersten Mitteilung ausgeführt wurde, werden die Zeiten, die der Flächenstab benötigt, um eine ins Auge gefaßte Wegstrecke in das Material einzudringen, nur langsam konstant; sie nehmen anfänglich — also nach Anlegen einer Schubspannung — beträchtlich zu, um sich allmählich einem Grenzwert zu nähern. Trägt man die einzelnen Zeiten (Ordinate) gegen die jeweilige Gesamteindringungstiefe auf, so erhält man Kurven, die zunächst einen praktisch linearen Anstieg zeigen, um dann in eine Parallele zur Abszissenachse einzumünden, die dem Gebiet des stationären Fließens entspricht. Die Zeiten längs dieses konstanten Kurvenstückes wurden gemittelt und bei der Berechnung der Fließgeschwindigkeiten berücksichtigt. Aus Raumersparnis können hier nicht alle Fließkurvendiagramme, die erhalten wurden, wiedergegeben werden. Nur für zwei der untersuchten Systeme zeigen die Fig. 1 und 2 die ermittelten Kurven,

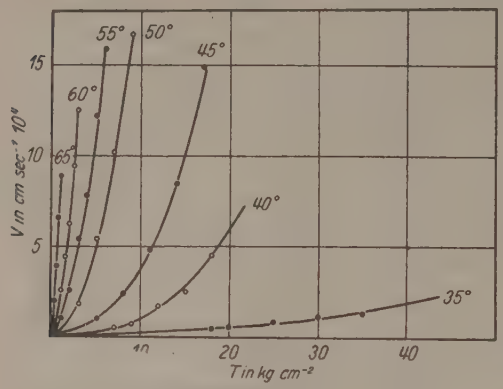


Fig. 1. Fließkurvendiagramm von Polyvinylazetat 3 mit 20 Proz. Vulkanol B.

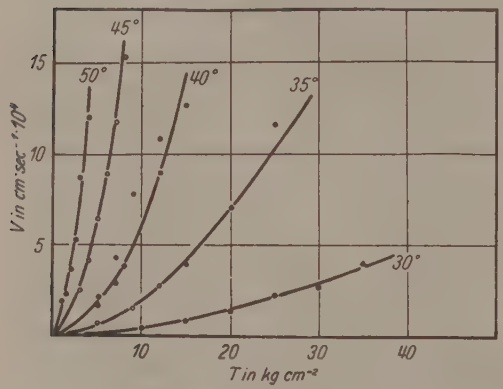


Fig. 2. Fließkurvendiagramm von Polyvinylazetat mit 30 Proz. Vulkanol B.

um eine Vorstellung der gefundenen Verhältnisse zu vermitteln.

Da die Verformungsleistung eine konventionelle Größe ist, wurde bei der Auswertung der Fließkurvendiagramme nach einheitlichen Gesichtspunkten folgendermaßen vorgegangen: Alle Fließkurven wurden in ein und demselben Maßstab gezeichnet, wobei für die Schubspannung (Abszisse) 1 kg/qcm = 1 cm und für die Fließgeschwindigkeit (Ordinate) $v = 1$ cm/sec $\cdot 10^{-4}$ = 2 cm gewählt wurde. Die Flächen, die von der Kurve und der Ordinate bis $v = 5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec begrenzt werden, wurden gewogen und die ermittelten Gewichte in Quadratzentimetern umgerechnet, so daß also die Verformungsleistung schließlich in Quadratzentimetern angegeben wird. Die einzelnen Systeme gestatten natürlich nur dann Vergleiche untereinander, wenn die Bestimmung der Verformungsleistung einheitlich vorgenommen wird, wobei selbstverständlich nicht unbedingt so vorgegangen zu werden braucht, wie es hier beschrieben wurde. In der Tabelle I sind die Verformungsleistungen sowie deren reziproke Werte, die Verformungsfähigkeiten, für die einzelnen Systeme bei endverschiedenen Temperaturen aufgeführt.

Bildet man die Logarithmen der Verformungsleistungen und trägt sie gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man die in Fig. 3 wiedergegebenen Geraden, die weiter unten eingehend diskutiert werden. Zur Ermittlung der Konstanten in der Gleichung (2) wurde log φw_{η_Q} gegen $1/T$ aufgetragen, wie es Fig. 4 zeigt, in der allerdings der Übersichtlichkeit halber einige der in Fig. 3 enthaltenen Kurven fortgelassen wurden. Die Konstanten (Richtungskonstanten) wurden sowohl graphisch als auch als Mittelwerte der Differenzquotienten benachbarter Wertepaare gebildet, wobei sich praktische Übereinstimmung ergab. Die Werte für log A in (2) wurden als Ordinaten für $1/T = 0$

Tabelle I. Zusammenstellung der konventionellen Verformungsleistungen für verschiedene Polymerisate und Kombinationen mit Weichmachungsmitteln.

Polymerisat	T in C°	W_{η_Q} in cm²	$\varphi w_{\eta_Q} \cdot 10^3$	log W_{η_Q}
Polyvinylazetat 3	45	426,0	2,35	2,629
	50	189,1	5,29	2,277
	55	118,7	8,44	2,074
	60	63,9	15,65	1,806
	65	28,35	35,3	1,453
	70	12,25	81,6	1,088
	80	4,5	222,0	0,653
Polyvinylazetat 3 mit 20 Proz. Palatinol F	35	235,0	4,26	2,371
	40	95,7	10,45	1,981
	45	33,0	30,3	1,519
	50	20,7	48,3	1,316
	55	12,55	79,7	1,099
Polyvinylazetat 3 mit 30 Proz. Palatinol F	30	157,0	6,37	2,196
	35	66,0	15,15	1,820
	40	35,2	28,4	1,547
	45	14,5	69,0	1,161
Polyvinylazetat 3 mit 20 Proz. Vulkanol B	40	127,6	7,83	2,106
	45	71,1	14,08	1,852
	50	30,6	32,7	1,486
	55	17,58	56,9	1,245
	60	8,88	112,5	0,948
	65	2,95	339,0	0,470
Polyvinylazetat 3 mit 30 Proz. Vulkanol	30	271,0	3,69	2,433
	35	110,2	9,08	2,042
	40	53,8	18,6	1,731
	45	27,4	36,5	1,438
	50	14,56	68,7	1,163
Polyisobutylen M = 50000	15	77,3	12,9	1,888
	20	67,5	14,8	1,829
	25	56,4	17,7	1,751
	30	46,2	21,7	1,665
	35	39,0	25,6	1,591
	40	31,8	31,4	1,502
	45	27,6	36,2	1,441
	50	22,1	45,2	1,344
	55	18,15	55,0	1,259
	60	15,9	63,0	1,201

(Schnittpunkte der Kurven mit der Ordinatenachse) festgelegt. Alle für K und $\log A$ erhaltenen Zahlen findet man in der Tabelle II. Sie gestatten — obwohl von empirischem Charakter — eine vergleichende Betrachtung anzustellen.

Die Kurven 1 bis 4 der beiden Figuren stellen die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung der bereits in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand diskutierten Polyvinylazetate dar. An ihnen wurde gezeigt, daß die Abnahme der Richtungskonstanten der Kurven einer Zunahme der Polymerisationsgrade entspricht. Aus Tabelle II kann man dieses ersehen. Für das Polyvinylazetat mit dem höchsten Polymerisationsgrad finden wir $K = 5{,}6 \cdot 10^8$, während die

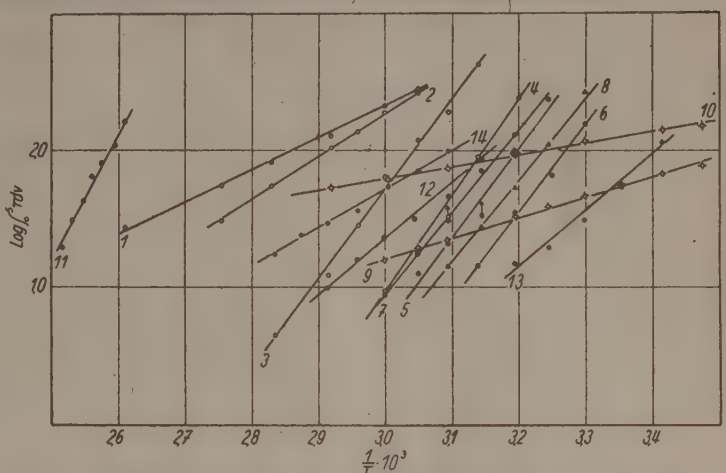


Fig. 3. 1—4 Polyvinylazetate, 5 und 6 Polyvinylazetat 3 mit 20 bzw. 30 Proz. Palatinol F, 7 und 8 Polyvinylazetat 3 mit 20 bzw. 30 Proz. Vulkanol B, 9 und 10 Polyisobutylen mit M = 50 000 bzw. 100 000, 11 Polystrol, 12 und 13 Polystrol 11 mit 30 bzw. 50 Proz. Palatinol F, 14 Polyvinylazetal mit 50 Proz. Gelaton III.

Tabelle I (Fortsetzung).

Polymerisat	T in C°	$W\eta_Q$ in cm_2	$\varphi_{W\eta_Q} \cdot 10^8$	$\log W\eta_Q$
Polyisobutylen	15	151,8	6,58	2,181
M = 100000	20	142,5	7,02	2,154
	30	117,0	8,55	2,068
	40	94,5	10,6	1,975
	50	74,2	13,5	1,870
	60	62,1	16,1	1,793
	70	53,3	18,8	1,727
	80	38,0	26,3	1,580
Polystyrol III	125	19,3	51,8	1,286
	122,5	31,0	32,3	1,491
	120	42,6	23,5	1,629
	117,5	64,2	15,6	1,808
	115	81,3	12,3	1,910
	112,5	108,0	9,27	2,033
	110	161,0	6,21	2,207
Polystyrol III	70	9,92	101,0	0,997
mit 30 Proz.	65	15,85	63,1	1,200
Palatinol F	60	22,8	43,9	1,358
	55	31,9	31,4	1,504
	50	45,8	21,8	1,661
	45	84,7	11,8	1,928
Polystyrol III	40	14,95	67 0	1,175
mit 50 Proz.	35	19,4	51,5	1,288
Palatinol F	30	31,8	31,5	1,502
	25	53,2	18,8	1,730
	20	115,0	8,7	2,061
Polyvinylazetal	50	100,0	10,0	2,000
mit 50 Proz.	55	71,6	13,95	1,855
Gelaton III	60	54,9	18,2	1,740
	65	36,2	27,6	1,559
	70	29,9	33,5	1,476
	75	24,3	41,1	1,386
	80	17,6	56,8	1,246
	85	9,9	101,0	0,996
	100	1,68	621,0	0,225

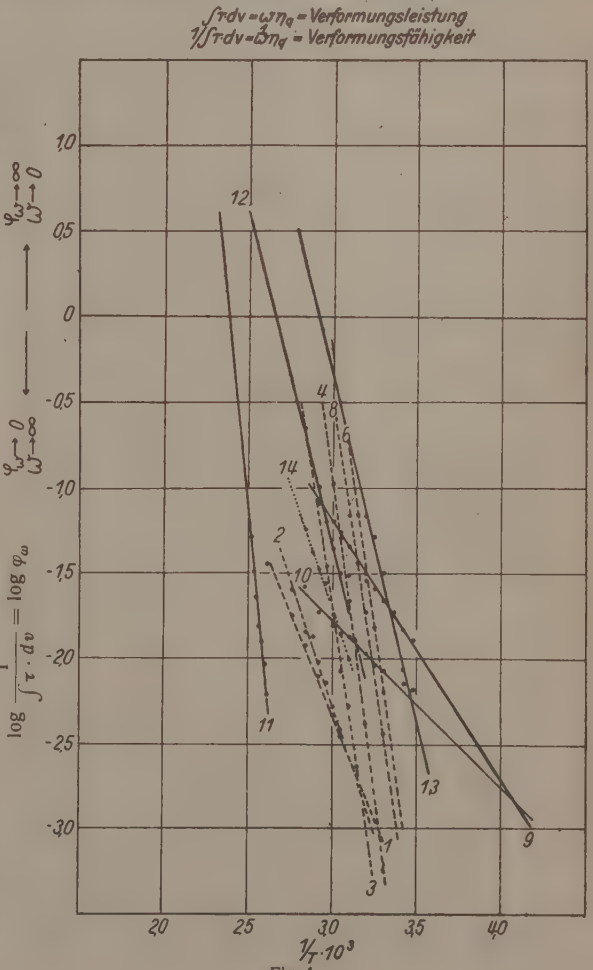


Fig. 4

niederpolymeren Produkte sehr hohe K-Werte ergeben, nämlich 16,6 bzw. $16{,}8 \cdot 10^3$. Die Tabelle II läßt ferner erkennen, daß auch die Werte für log A mit steigendem Polymerisationsgrad abnehmen. Da erfahrungsgemäß die Temperaturbeständigkeit thermoplastischer Kunststoffe mit steigendem Polymerisationsgrad zunimmt, wurde gefolgert, daß die Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsfähigkeit als ein Maß für die Empfindlichkeit der Polymerisate gegenüber Temperaturänderungen angesehen werden können und insonderheit um so kleinere Werte annehmen, je größer die Temperaturbeständigkeit ist. Um diese Schlußfolgerung noch zu unterstreichen, maßen wir die Fließkurvendiagramme zweier Polyisobutylene mit den mittleren Molgewichten 50000 und 100000. Polyisobutylen (Oppanol) ist als ein außerordentlich temperaturbeständiger Kunststoff bekannt und sollte daher sehr kleine Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsfähigkeit ergeben. Die Kurven 9 und 10 mit ihrer auffallend geringen Neigung gegen die T-Achse bestätigen diese Vermutung. Aus Tabelle II entnimmt man daher auch sehr kleine K-Werte, nämlich 3,5 bzw. $2{,}14 \cdot 10^3$. Auch in diesem Falle hat wiederum das Produkt mit dem höheren Polymerisationsgrad die kleinere Richtungskonstante. Von den Polyvinylazetaten wurde das Polymerisat 3 mit 20 bzw. 30 Proz. Palatinol F plastifiziert. Die Kurven 5 und 6 zeigen die Temperaturfunktion der Verformungsfähigkeit für diese beiden Kombinationen. Man sieht, daß die Kurven mit steigendem Weichmacheranteil nach Bereichen tieferer Temperaturen verschoben werden. Das bedeutet, daß die Beimengung an Palatinol F eine gehörige Depression der Verformungsleistung zur Folge hat, und entspricht der Erscheinung, daß Zusätze an Weichmacher auch eine Verschiebung des Transformationsintervalls nach tieferen Temperaturen mit sich bringen. Die Depression der Verformungsleistung (Erhöhung der Verformungsfähigkeit) kommt in einer Zunahme der Werte für log A zum Ausdruck (Tabelle II), die von 17,0 für das reine Polyvinylazetat 3 auf 18,1 bzw. 18,57 bei den plastifizierten Produkten ansteigen. Von besonderem Interesse ist nun, daß die Kurven 5 und 6 der Kurve 3 praktisch parallel verlaufen, was also bedeutet, daß keine Änderung der K-Werte durch den Zusatz an Weichmacher in diesem Falle hervorgerufen wurde. Tatsächlich können die Richtungskonstanten der drei Kurven — wie die Tabelle II zeigt — als praktisch konstant angesehen werden. Daraus muß man nun weiter schließen, daß auch keinerlei Änderung der Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus eingetreten ist. Zweifelsohne sind im Polyvinylazetat die Estergruppen mit ihren relativ hohen Molkohäsionskräften die hauptsächlichen Träger der intermolekularen Kräfte; und daran wird nun wahrscheinlich nichts geändert, solange man einen Weichmacher hinzugibt, der — wie das Palatinol F — ebenfalls Estergruppen enthält. So kann man erklären, wie in diesem Falle die Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus erhalten bleibt und nur eine Verringerung desselben eintritt, was sich in der erwähnten Depression der Verformungsleistung äußert.

Es durfte nun erwartet werden, daß neben einer Depression der Verformungsleistung auch eine Änderung der Richtungskonstanten eintreten würde, wenn das Polyvinylazetat 3 mit Vulkanol, einem Kohlenwasserstoff, plastifiziert wird. Tatsächlich verlaufen die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung des mit 20 bzw. 30 Proz. Vulkanol B plastifizierten Polyvinylazetats 3 (Kurven 7 und 8) mit ein wenig geringerer Neigung gegen die T-Achse als die Kurven 5 und 6 (vergleiche besonders Fig. 1), was auf eine Änderung des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus durch den Zusatz des Vulkanol B hinzuweisen scheint. Jedoch ist der Effekt nur gering und kommt in den ermittelten Richtungskonstanten der Kurven kaum zum Ausdruck (Tabelle II), so daß eine genauere Nachprüfung der Verhältnisse mit anderen Weichmachungsmitteln noch vorgenommen werden muß.

Die Kurve 11 ist die Temperaturfunktion der Verformungsleistung für ein relativ hochmolekulares Polystyrol; sie zeigt einen sehr steilen Anstieg. Die Richtungskonstante wurde zu $K = 21{,}0 \cdot 10^3$ gefunden. Diese außerordentliche Empfindlichkeit der Verformungsleistung gegenüber Temperaturänderungen muß mit der geringen Beweglichkeit der Kettenglieder im Polystyrol in Zusammenhang gebracht werden. Nach Vorstellungen von E. Jenckel[6]) behindern nämlich die Benzolringe im Polystyrol die freie Drehbarkeit der Kettenglieder und das Gleiten der Makromoleküle aneinander. Wird nun Polystyrol mit 20 Proz. Palatinol F versetzt, so verschiebt sich die Temperaturfunktion der Verformungsleistung nach weit tieferen Temperaturen und zeigt gleichzeitig einen gegenüber der Kurve für das reine Polystyrol viel flacheren Verlauf (Kurve 12). Tatsächlich ist die Richtungskonstante von $21{,}0 \cdot 10^3$ auf den Wert $9{,}4 \cdot 10^3$ gesunken. Neben einer außerordentlich großen Depression der Verformungsleistung ist in diesem Falle also auch eine deutliche Änderung der Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanis-

[6]) E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 (1941); E. Jenckel und F. Nagel, Kolloid-Z. **97**, 37 (1941); E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).

mus eingetreten. Das kann damit erklärt werden, daß die Moleküle des Phthalsäurediesters sich zwischen die Makromoleküle des Polystyrols schieben, wobei sie deren Abstand voneinander vergrößern, so daß die Beweglichkeit der Kettenglieder durch die Benzolringe weniger gehindert ist. Auffallenderweise findet nun keine weitere Verringerung der Richtungskonstanten mehr statt, wenn man zu noch höheren Zusätzen an Palatinol F übergeht; denn die Kurve 13 (Polystyrol mit 50 Proz. Palatinol F) läuft praktisch parallel der Kurve 12. Die Richtungskonstante wurde zu $K = 9{,}5 \cdot 10^8$ gefunden, ist also gleich derjenigen für die 30proz. Kombination. Man sieht also, daß größere Zusätze an Palatinol F keine Änderung der Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus mehr hervorbringen, so daß man annehmen muß, daß das Polystyrol nur eine ganz bestimmte Menge des Weichmachers in festerer Bindung aufnehmen kann, während Zusätze an Palatinol F, die einen „Sättigungswert" überschreiten, offensichtlich nur noch locker gebunden werden und daher die Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus nicht mehr ändern. Diese Ergebnisse haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Erscheinungen, die F. Würstlin[7]) an Igelitfolien, die mit Trikresylphosphat behandelt waren, beobachtet hat. Würstlin maß die Leitfähigkeit solcher Folien bei verschiedenen Zusätzen des Weichmachers und fand, daß die Leitfähigkeit der Folien bis zu einem gewissen Schwellenwert der Konzentration an Weichmacher konstant blieb, um dann mit dem Weichmacheranteil funktionell anzusteigen. Daraus schloß Würstlin, daß die ersten Anteile des Weichmachers durch die Kettenmoleküle des Polyvinylchlorids fixiert werden, während nach Erreichen eines gewissen Sättigungswertes weitere Weichmachermoleküle nur noch locker gebunden werden und daher über eine erhöhte Beweglichkeit verfügen, weswegen die Leitfähigkeit nunmehr ansteigt. Das Gebiet der konstanten Leitfähigkeit im Versuch von Würstlin entspricht dem Bereich der Änderung der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung in unserem Beispiel, und das Gebiet der mit weiterem Zusatz an Weichmacher ansteigenden Leitfähigkeit findet seine Parallele in dem Konstantbleiben der Richtungskonstanten, wenn eine gewisse Sättigungskonzentration an Weichmacher überschritten wird.

Nach den Angaben der Literatur[8]) sollen die Polyvinylazetale auffallend beständig gegen-

Tabelle II. Richtungskonstanten und Werte für log A der Temperaturfunktionen der Verformungsleistungen verschiedener Polymerisate und einiger Kombinationen mit Weichmachungsmitteln.

Polymerisat	$K \cdot 10^{-8}$	log A.
Polyvinylazetat 1	5,6	4,93
Polyvinylazetat 2	8,0	7,35
Polyvinylazetat 3	16,6	17,0
Polyvinylazetat 4	16,8	—
Polyvinylazetat 3 mit 20 Proz. Palatinol F	15,6	18,10
Polyvinylazetat 3 mit 30 Proz. Palatinol F	15,4	18,57
Polyvinylazetat 3 mit 20 Proz. Vulkanol B	16,2	16,70
Polyvinylazetat 3 mit 30 Proz. Vulkanol B	14,3	17,00
Polyisobutylen M = 50000. .	3,5	3,20
Polyisobutylen M = 100000 .	2,14	0,75
Polystyrol III	21,0	26,50
Polystyrol III mit 30 Proz. Palatinol F	9,4	10,30
Polystyrol III mit 50 Proz. Palatinol F	9,5	11,80
Polyvinylazetal mit 50 Proz. Gelaton III	6,3	6,99

über tiefen Temperaturen sein. Daher hatte die Bestimmung der Temperaturfunktion der Verformungsfähigkeit solcher Kunststoffe im Rahmen unserer rheometrischen Untersuchungen gewisses Interesse. Leider war es nicht möglich, ein reines Polyvinylazetal zu messen, da das uns zur Verfügung stehende Produkt ein zu hohes Erweichungsintervall hatte, so daß es nicht möglich war, einwandfreie Meßproben herzustellen. Jedoch untersuchten wir ein mit 50 Proz. Gelaton III plastifiziertes Polyvinylazetal. Kurve 14 zeigt die Temperaturfunktion der Verformungsleistung für diese Kombination. Das Resultat entspricht nicht ganz unseren Erwartungen; denn — wie die Tabelle II zeigt — ist die Richtungskonstante nicht besonders klein ($K = 6{,}3 \cdot 10^8$). Außerdem liegt die Kurve im Bereich der niedermolekularen Polyvinylazetate, ein etwas überraschendes Ergebnis, wenn man bedenkt, daß es sich sogar um ein bereits plastifiziertes Polyvinylazetal handelt. Jedoch sind unsere Arbeiten über die Verhältnisse bei den Polyvinylazetalen erst in den Anfängen; weitere Erfahrungen mit diesen Kunststoffen müssen abgewartet werden, bevor man eingehendere Aussagen treffen kann.

Obwohl die in dieser Abhandlung erörterten rheometrischen Untersuchungen noch keinesfalls so umfangreich sind, daß sie eine umfassende Deutung aller Erscheinungen, denen man beim Studium der mechanischen Eigenschaften thermo-

[7]) F. Würstlin, Kunststoff-Technik **11**, 269 (1941).

[8]) Über Polyvinylazetale vgl. u. a. Kunststoffe **32**, 181, 242 (1942); J. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze (Stuttgart 1943), 22ff.

plastischer Kunststoffe begegnet, erlauben, zeigt sich doch immerhin, daß die Erforschung der Fließvorgänge vorteilhaft geeignet ist, mancherlei Fragen und besonders solche nach den Zusammenhängen zwischen der Temperaturbeständigkeit und dem Polymerisationsgrad sowie der übermolekularen Struktur organischer Gläser klären zu helfen. Freilich ergeben sich hierbei sofort neue Probleme, die es erforderlich machen, noch weit systematischer vorzugehen als es bei den in dieser Abhandlung geschilderten Versuchen geschah. Jedoch muß man bedenken, daß die rheometrischen Methoden bisher relativ wenig angewendet wurden und aus diesem Grund erst langsam Erfahrungen gesammelt werden müssen.

III. Zusammenfassung.

Nach der in der ersten Mitteilung über die Rheometrie organischer Gläser entwickelten Methode der Auswertung von Fließkurvendiagrammen thermoplastischer Kunststoffe wurden weitere Polymerisate unter besonderer Berücksichtigung der Einwirkung von Weichmachungsmitteln untersucht. Der Einfluß von Palatinol F auf den Verlauf der Temperaturfunktion der Verformungsleistung eines Polyvinylazetats und eines Polystyrols wurde eingehend diskutiert. Untersuchungen an Polyisobutylenen bestätigen die Schlußfolgerungen, daß die Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung mit steigendem Polymerisationsgrad abnehmen. Eventuell vorhandene Beziehungen zwischen der Größe der Richtungskonstanten und der Lage der Temperaturfunktion der Verformungsleistung und der Temperaturbeständigkeit wurden erörtert.

* * *

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die I. G. Farbenindustrie durchgeführt, denen an dieser Stelle bestens gedankt sei. Herrn Dr. Hopff, Ludwigshafen, danke ich für anregende Diskussionen auf dem behandelten Gebiet.

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Über Strukturviskosität und Schaumvermögen des menschlichen Speichels.

Von Helmut Hoepfner (Leipzig). (Eingegangen am 18. August 1943)

A. Strukturviskosität.

1. Unter Strukturviskosität versteht man bekanntlich sehr charakteristische Abweichungen vom Fließen normaler Flüssigkeiten, das quantitativ durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz festgelegt ist. Die Viskositätskonstante $\eta_{rel.}$ ist nicht unabhängig von der Fließgeschwindigkeit bzw. dem Schergefälle oder dem Geschwindigkeitsgradienten. Im Kapillarviskosimeter ergibt sich rein experimentell, daß $\eta_{rel.}$ mit abnehmendem Druck zunimmt. Das Produkt $(p \cdot t)$ (p = Druck, t = Zeit) bleibt nicht konstant bei variierendem p oder t, sondern steigt an bei abnehmendem p. Graphisch erhält man den sog. Strukturast, falls man die gemessenen Werte von $(p \cdot t)$ gegenüber p aufträgt, also eine bei kleinen Werten von p ansteigende Kurve, gegenüber einer horizontalen Geraden bei normalen Flüssigkeiten. Diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz finden sich nur bei kolloiden und gröber dispersen Systemen, nicht jedoch bei molekulardispersen Lösungen. Desgleichen begünstigt nichtkugelige Form der Teilchen, also insbesondere fibrillare und retikulare Struktur, das Auftreten von Strukturviskosität.

Es ist bekannt, daß viele biogene Kolloide wie Eiweißlösungen, aber auch komplexe biologische Flüssigkeiten wie etwa das Blut, diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, also Strukturviskosität, zeigen. Kürzlich wurde in vorliegender Zeitschrift von P. Zamboni[1]) ein neues hübsches Beispiel einer biologischen Flüssigkeit mit ausgesprochener Strukturviskosität beschrieben: Mucinlösungen, hergestellt durch Extraktion von Nabelstrang in destilliertem Wasser. Auf Vorschlag von Prof. Ostwald wurde geprüft, ob nicht auch schon der menschliche Speichel Strukturviskosität zeigt, was im positivem Falle ein leicht beschaffbares Untersuchungsmaterial ergeben würde. Der Speichel ist zwar schon vielfach in bezug auf seine chemische Zusammensetzung[2]), Spinnbarkeit[3]) und Oberflächenspannung[4]) untersucht worden; doch scheint merkwürdigerweise über seine viskosimetrischen Eigenschaften eine nähere Untersuchung noch nicht vorzuliegen[5]).

---

[1]) P. Zamboni, Kolloid-Z. **102**, 246 (1943).

[2]) Siehe z. B. J. Wohlgemuth in Neuberg: Der Harn usw. (Berlin 1911), 1079.

[3]) J. Jochims, Kolloid-Z. **43**, 364 (1927); **61**, 250 (1933).

[4]) V. Boriscowsky und N. Wjeldensky, Biochem. Z. **219**, 79 (1930).

[5]) B. Bruacci, Arch. Fisiologia **8**, 421 (1910), gibt an, daß die relative Viskosität des menschlichen Speichels bei saurer Reizung einen Maximalwert von

Methodisches.

2. Es wurde Speichel etwa 2 Stunden nach dem Essen durch Saugbewegungen des Mundes erzeugt und ohne Saugdruck durch eine Glasfritte filtriert, um ihn so von etwa noch vorhandenen Speiseresten zu befreien. Das Abfiltrieren durch Filtrierpapier hätte zu lange Zeit in Anspruch genommen. Bei Anwendung von Saugdruck verstopfte das Filter. Erzeugung und Durchlaufen des Speichels durch die Fritte brauchte etwa eine Stunde. Es wurde dann der abfiltrierte, klare Speichel anschließend in ein vorher gut gereinigtes und durch Anschluß an die Wasserstrahlpumpe auch von Feuchtigkeit befreites Tsuda-Viskosimeter, wie es in der Literatur beschrieben ist[6]), gebracht. Sehr lästig waren die spontan entstehenden Luftblasen, falls die Flüssigkeit nicht in einem Zug in das Viskosimeter gefüllt wurde. Nur durch Klopfen und Schräghalten des Rohres war es möglich, die Luftblasen langsam heraus zu bringen. Wurde Speichel zur Messung verwandt, der erheblich älter als eine Stunde war, so traten während der Messung beim Hin- und Herlaufen in dem Viskosimeter spontan Luftblasen auf, die erst mit ganz außerordentlichen Schwierigkeiten entfernt werden können, so daß in solchem Falle das Viskosimeter besser mit neuem Speichel gefüllt wurde. Wurde eine Messung bei Vorhandensein von Luftblasen durchgeführt, so wurden unter sich stark abweichende Werte gefunden. Das Viskosimeter befand sich in einem Thermostaten von 20° C. Das Viskosimeter wurde sorgfältig mittels einer Wasserwaage nivelliert. Dann wurde an das eine Ende des Viskosimeters ein Überdruck angebracht, der durch 2 Vorratsflaschen erzeugt worden war, wobei Wasser aus der oberen Flasche in die untere floß. Um Druckschwankungen möglichst auszugleichen, wurde in die Verbindung der beiden Flaschen ein Kapillarrohr eingebaut. Der Überdruck in der unteren Flasche wurde mittels eines Manometers in Zentimeter Wassersäule abgelesen. Zwischen der unteren Vorratsflasche und dem Viskosimeter war ein Dreiwegehahn angebracht, um so den Überdruck nach Wunsch auch aufheben zu können. Durch einen Schraubhahn konnte der Druck nach Belieben eingestellt werden. Es wurde die Zeit gemessen, die die Flüssigkeit bei dem eingestelltem Druck braucht, um 5 Skalenteile zurückzulegen.

3. Es zeigte sich bald, daß im Gebiete kleinster Drucke besonders interessante Erscheinungen auftraten, so daß sich die Notwendigkeit herausstellte, Drucke auch von weniger als 1 cm Wasser herzustellen. Für die Erzeugung dieser kleinen Drucke wurde auf Vorschlag von Dr. K. Hoffmann in unserem Institut die folgende Apparatur gebaut (siehe Fig. 1).

Es wurde eine Glocke (Gl) mit einem abgeschlossenen Luftvolumen teilweise in Wasser eingetaucht, welches sich in einem Behälter (B) befand. Am unteren Rand der Glocke waren Senkgewichte (Skg) angebracht, die einen Luftüberdruck im Innern der Glocke erzeugten. Dieser Überdruck wurde mittels eines entsprechend gebogenen Glasrohres durch das Wasser nach außen abgeleitet, wobei an einem Manometer der jeweilige Druck abgelesen werden konnte. Mittels eines Waagebalkens (W) konnte die Glocke nach oben gezogen werden, indem auf eine auf der anderen Seite des Waagebalkens befindliche Waagschale (Ws) Gewichte gelegt wurden. Hierdurch erfolgte eine teilweise Aufhebung der Wirkung der Senkgewichte, die ohne Gegengewicht einen Druck von ca. 3 cm Wassersäule ergaben, während bei 300 g Auflage sich ein Druck von 0 cm einstellte. Durch teilweise Verringerung der aufgelegten Gewichte ließen sich gut alle Drucke zwischen 0 und 3 cm einstellen.

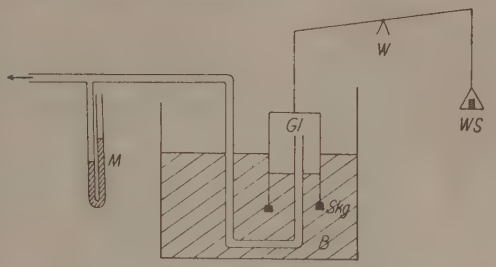


Fig. 1

Die Länge der Kapillare betrug 24 cm, ihr Radius 0,407 mm. Prüfung mit Wasser und ca. 20proz. Glyzerin ergab innerhalb der Fehlergrenzen genaue Konstanz des Produktes $(p \cdot t)$.

4. Tabelle I—III, sowie Fig. 2 zeigen eine typische Versuchsreihe. Sie enthalten Messungen von menschlichem Speichel sofort nach Erzeugung und Filtrieren, nach einer Alterung von 6 Stunden und nach 24 Stunden.

Tabelle I. Speichel sofort gemessen.

p	$t_{beob.}$	$t_{ber.}$	Diff. in Proz.	$p \cdot t$	$(p-\gamma) \cdot t$	k
1	290	282	+ 2,8	290	232	226
1,5	199	(163)	(+18)	299	259	(267)
1,75	146	134	+ 8,2	256	226	233
2	104	114	— 9,6	208	187	201
3	65	69	— 6,2	195	182	206
4	49	49	— 0	196	186	219
5	38,4	38	+ 1	192	184	222
6	29,6	30,6	— 3,5	178	172	212
8	21,4	22,0	— 2,9	171	167	213
10	17,0	19,9	—17	170	167	218
12	13,8	13,8	0	166	163	219
14	11,8	11,6	+ 1,8	189	163	223
16	10,4	10,1	+ 2,9	167	164	229
18	8,6	8,7	— 1,2	155	153	216
20	7,7	7,7	0	154	153	218
22	7	7	0	154	153	221
24	6,7	6,3	+ 6	161	160	233
					Mittel:	219

Es gilt: $t \cdot (p - \gamma)^n = k$; $\gamma = 0{,}2$; $n = 1{,}12$; $k = 219$.

1,09 (Wasser = 1), bei rein mechanischem Reiz einen Minimalwert von 1,02 besitzt usw.

[6]) Siehe z. B. die neuere Beschreibung bei Wo. Ostwald und H. Roederer, Kolloid-Z. 82, 174 (1938).

Aus Fig. 2 geht zunächst hervor, daß menschlicher Speichel in der Tat typische Strukturviskosität zeigt. Statt horizontaler Geraden,

Tabelle II. Speichel 6 Stunden gealtert.

p	$t_{beob.}$	$t_{ber.}$	Diff. in Proz.	$(p-\gamma)\cdot t$	$p\cdot t$	k
1	362	380	— 5	181	362	172
1,5	196	169	+13,8	196	294	196
1,75	160	143	+10,6	179	280	203
2	107	118	—10,3	161	214	165
3	63,8	68	— 6,6	159	192	170
4	47,8	47,5	+ 0,6	167	191	183
5	35,7	36,2	— 0,5	161	178	179
6	28,7	29,2	— 1,8	158	172	178
8	20,5	21,0	— 2,4	154	164	177
10	16,0	16,3	— 1,9	152	160	178
12	13,2	13,2	± 0	152	159	180
14	10,8	11,2	— 3,4	146	151	175
16	9,8	9,6	+ 2	152	157	184
18	8,8	8,5	+ 3,4	154	158	188
20	7,5	7,5	± 0	146	150	180
22	7,0	6,8	+ 2,9	151	154	187
24	6,1	6,2	— 1,6	143	146	179
					Mittel:	181

Es gilt: $t\cdot(p-\gamma)^n = k$; $\gamma = 0{,}5$; $n = 1{,}07$; $k = 181$

Tabelle III. Speichel 24 Stunden gealtert.

p	$t_{beob.}$	$t_{ber.}$	Diff. in Proz.	$p\cdot t$	$(p-\gamma)\cdot t$	k
1	406	424	— 4,4	406	162	156
1,5	(183)	(148)	(+17,5)	274	165	(202)
1,75	117	119	— 1,7	205	135	160
2	104	100	+ 3,8	208	146	170
3	60	60	± 0	180	144	163
4	43	43	± 0	172	146	163
5	31,5	33	— 4,8	158	139	155
6	27	27	± 0	162	146	163
8	19,5	19,6	— 0,5	156	144	162
10	15,5	15,4	+ 0,6	155	146	164
12	12,5	12,6	— 0,8	150	143	161
14	10,5	10,7	— 1,9	147	147	160
16	9,2	9,3	— 1,1	147	142	162
18	8,1	8,2	— 1,2	146	141	161
20	7,6	7,3	+ 4	152	147	169
22	7,0	6,6	+ 6	154	150	173
24	6	6	± 0	124	140	162
					Mittel:	163

Es gilt: $t\cdot(p-\gamma)^n = k$; $\gamma = 0{,}6$; $n = 1{,}043$; $k = 163$.

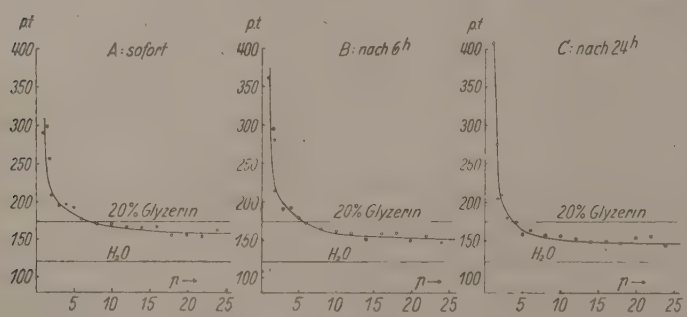


Fig. 2

wie sie z. B. für Wasser und 20proz. Glyzerin kennzeichnend sind, erhalten wir stark gekrümmte Kurven bzw. einen steilen Anstieg von $\eta_{rel.} = (p\cdot t)$ bei kleinen Werten von p. Bei großen Drucken hat menschlicher Speichel eine Viskosität zwischen 20proz. Glyzerin und Wasser, bei frischem Speichel liegt der horizontale Ast nur wenig unterhalb der Glyzerinkurve, bei gealtertem nähert er sich mehr der Wasserkurve. Bei kleinen Drucken wird die Strukturviskosität umgekehrt um so ausgesprochener, je älter der Speichel ist. In Fig. 2 steigen die $(p\cdot t)$-Werte bei kleinen Drucken immer steiler an mit dem Alter des Speichels. Es ergibt sich das eigentümliche Verhalten, daß der Speichel sich mit dem Alter im Gebiete höherer Drucke „verflüssigt", im Gebiete kleinerer Drucke umgekehrt eine immer stärkere Neigung zur „Gelatinierung" aufweist.

Die chemische Zusammensetzung des menschlichen Speichels ist etwa die folgende[7]):

99,42 Proz. Wasser,
0,14 Proz. lösliche organische Stoffe.
0,22 Proz. Schleim und Epithel.
0,22 Proz. Salze, darunter
0,04 Proz. Rhodanid.

In der Asche sind u. a.: Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4, PO_4. Unter den organischen Bestandteilen sind zweifellos Mucine und Eiweißstoffe, ferner Fermente, die für die Viskosität, insbesondere für die Strukturviskosität, maßgeblichen Bestandteile. Viskositätsschwankungen beim Altern lyophiler Kolloide sind bekanntlich häufig. Auf der anderen Seite finden beim Altern des Speichels aber auch noch andere rein chemische Reaktionen statt. So wird Speichel beim Stehen an der Luft ausgesprochen trüb, was auf die Ausfällung von $CaCO_3$[8]) zurückzuführen ist. Die Kohlensäure soll teils aus der Luft aufgenommen und teils durch Fermentwirkung im Innern des Speichels abgegeben werden. Auf ein Zusammenspiel solcher chemischer Reaktionen mit kolloid-chemischen Alterungserscheinungen, das im einzelnen noch analysiert werden müßte, ist jedenfalls die beobachtete doppelte Änderung der Strukturviskositätskurven zurückzuführen.

5. Eine nähere Betrachtung der Kurven zeigt, daß der Strukturast sich nicht asymptotisch an die $p\cdot t$-Ordinate anschmiegt, sondern schon bei endlichen Werten von p

[7]) Siehe J. Wohlgemuth, l.c.
[8]) J. Wohlgemuth in Neuberg, Der Harn, 1079.

senkrecht nach oben steigt. Es wird schon bei meßbaren Werten von p die Durchlaufszeit praktisch unendlich groß. Wir finden einen Anlaßdruck (γ), wie er für viele sogenannte plastische Substanzen, Tonschlicker usw. vielfach beschrieben worden ist.

Ein solcher Anlaßdruck wurde auch rein experimentell festgestellt. Es ergaben sich kleine Drucke, bei denen der Speichel in der Kapillare sich überhaupt nicht mehr bewegte. Diese Drucke betrugen bei frischem Speichel ungefähr 0,2, für 6 Stunden gealterten ungefähr 0,4, für 24 Stunden ungefähr 0,6 cm Wassersäule. Auch dieser Anlaßdruck nimmt also im selben Sinne wie der Verlauf des Strukturastes zu mit dem Alter.

6. Die Frage lag nahe, ob auch die Strukturviskosität des Speichels der bekannten Gleichung von Wo. Ostwald—de Waele bzw. der Modifikation dieser Gleichung gehorcht, wie sie schon von Porst und Moskowitz[9]) vorgeschlagen wurde. Die Tabellen I—III zeigen, daß in der Tat die Gleichung

$$t \cdot (p - \gamma)^n = k$$

ausgezeichnet die Messungen wiedergibt. Die Konstantenwerte und die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Fließzeiten zeigen keinerlei Gang. Heraus fällt höchstens in allen drei Meßreihen der Wert bei $p = 1{,}5$ cm Wasserdruck. Abgesehen von der großen Schwierigkeit in diesem Gebiet der kleinen Drucke genau zu messen, könnte dieser bei allen Meßreihen herausfallende Wert vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß im Speichel zwei Bestandteile vorhanden sind, die einen etwas verschiedenen Anlaufswert besitzen. Abgesehen von diesem einzelnen Wert ist aber die Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung so gut und erstreckt sich über ein so großes Variationsgebiet von p (1:24) und t (1:50—65), daß menschlicher Speichel geradezu als ein Schulbeispiel eines Systems mit Strukturviskosität bezeichnet werden kann, welches der Gleichung von Wo. Ostwald—de Waele gehorcht.

Die Gültigkeit der Ostwald—de Waeleschen Gleichung für vorliegende Systeme ermöglicht auch, die oben qualitativ geschilderten Änderungen des Strukturastes quantitativ zu beschreiben. Zu diesem Zweck sind in nachfolgender Tabelle IV die gefundenen Konstantenwerte nochmals zusammengestellt. Wir finden, daß der Anlaßwert γ mit dem Alter steigt und sich anscheinend asymptotisch einem Maximalwert nähert. Umgekehrt nehmen die Werte von n und k deutlich mit dem Altern ab. Hierbei ist die Änderung von n besonders interessant in-

[9]) Siehe Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **47**, 176 (1929).

Tabelle IV. Zusammenstellung der Konstanten.

	γ	n	k
sofort	0,2	1,12	219
nach 6 Stunden . .	0,5	1,07	181
nach 24 Stunden . .	0,6	1,043	163

sofern, als sich sein Wert bei 24 Stunden dem Werte 1 deutlich nähert. Die Ostwald—de Waelesche Gleichung würde also hier in erster Annäherung übergehen in die einfache Hyperbelbeziehung,

$$t \cdot (p - \gamma) = k,$$

wie sie von Bingham und Scott-Blair aufgestellt und bei gewissen experimentellen Fällen auch bestätigt wurde[10]). Natürlich ist die Bingham-Blairsche Gleichung nur ein Spezialfall der Gleichung von Wo. Ostwald—de Waele für den Fall, daß n sich dem Werte 1 nähert.

7. Von Wo. Ostwald, H. Malss und anderen[11]) wurde gezeigt, daß bei manchen kolloiden Systemen mit Strukturviskosität auch die differentiale Fließgeschwindigkeit Besonderheiten zeigt, die sich bei normalen Flüssigkeiten nicht finden. Man versteht dabei unter differentialer Fließgeschwindigkeit in einer Kapillare die Strecken pro Zeiteinheit, welche der Flüssigkeitsfaden bei neu eingestelltem, konstantem Druck durchläuft, oder aber die Zeiten, welche zum Durchlaufen von Streckeneinheiten (z. B. 1 cm) bei neu eingestelltem konstantem Druck hintereinander gebraucht werden. Die differentiale Fließgeschwindigkeit kennzeichnet mit anderen Worten den Fließvorgang bei Einstellung auf einen konstanten Druck. Bei normalen Flüssigkeiten ergibt sich hier eine Gerade. Bei strukturviskosen Systemen finden wir gekrümmte Kurven.

Tabelle V und Fig. 3 und 4 zeigen entsprechende Messungen der differentialen Fließgeschwindigkeit bei kleinen Drucken ($p = 0{,}5$ bis 2). Die Kurve für Glyzerin ergibt sich als eine innerhalb der Meßfehler strenge Gerade. Dagegen sind die Kurven für Speichel um so stärker gekrümmt, je kleiner der angewandte Druck ist. Auch noch bei $p = 2$ cm H_2O ist eine Abweichung der Speichelkurve von einer Geraden festzustellen. Interessant ist das Schneiden der Glyzerinkurve bei $p = 0{,}5$ mit der Speichelkurve bei $p = 0{,}8$, das in Fig. 4 nochmals in vergrößertem Maßstab dargestellt ist. Die

[10]) Siehe G. W. Scott-Blair, Kolloid-Z. **47**, 76 (1929) und die Berichtigung von Wo. Ostwald, Kolloid-Z., **47**, 176 (1929).

[11]) Wo. Ostwald und H. Malss, Kolloid-Z. **63**, 305 (1933); Wo. Ostwald und Mitarbeiter, ibidem **67**, 211 (1934).

Tabelle V. Differentiale Fließgeschwindigkeit des Speichels bei kleinen Drucken ($p = 0{,}5$ bis 2).
Die Zeiten sind in Sekunden angegeben.

Skalenteile	$p = 0{,}5$	0,8	1,0	1,3	1,5	2	20proz. Glyzerin bei $p = 0{,}5$
1	128	55	35	23,5	23	18	65
2	266	113	74	48,5	46,5	36	129
3	412	173	116,5	75	70,5	54	193
4	563	236	160,5	103	95	72,5	255
5	720	301	206	131,5	119,5	91	320
6	880	368	253	161	144,5	110	384
7	1043	437	300,5	191	169,5	129	447
8	1206	506,8	348,5	221	194,5	148	509
9	1378	577,3	397	251,5	219	167,5	570
10	1555	648,3	445	282,5	244,5	187	631
11	1742	720,3	494	313	270,5	197	691
12	1947	793,8	544	344	296	216,5	751
13	2184	868,3	594	377	322	236,5	810
14	2461	943,3	645	410	348	256	869
15	2783	1019,3	696,5	444	374	276	929
16	3176	1097,3	749,5	479	400	296,5	988
17	3693	1177,3	804	514,5	426,5	317,5	1048
18		1258,3	858,5	550,4	453,5	337	1108
19		1344,3	914	587,5	480,5	358	1168

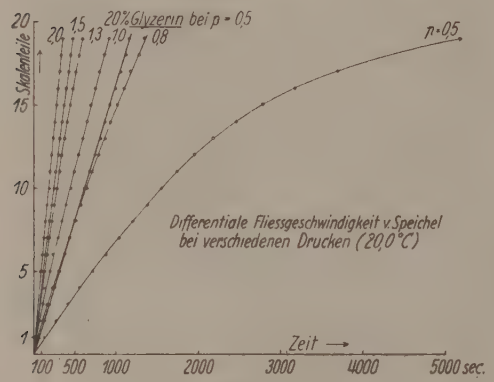


Fig. 3

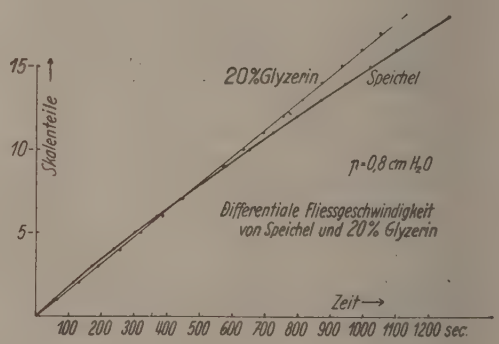


Fig. 4

Figur zeigt deutlich die grundsätzliche Abweichung des Fließvorganges strukturviskoser Flüssigkeiten vom Verhalten normaler Flüssigkeiten auch schon bei dieser speziellen Prüfung des Fließvorganges.

B. Schaumfähigkeit.

8. Unter Schaumfähigkeit versteht man in erster Linie Menge und Lebensdauer der Schaumblasen, die in einer Flüssigkeit entstehen. Maximale Schaumfähigkeit zeigen besonders kolloide Flüssigkeiten. Häufig brauchen nur Spuren einer kolloiden Substanz in der Lösung vorhanden zu sein, um schon eine beträchtliche Schaumfähigkeit zu ergeben. Die Schäume können je nach der Flüssigkeit, aus der sie entstanden sind, große Unterschiede aufweisen. Es kann viel oder wenig Schaum entstehen, er kann beständig oder unbeständig sein. Zur quantitativen Bestimmung der Schaumfähigkeit gibt es bekanntlich verschiedene Methoden. Eine besonders einfache und elegante Methode ist die in unserem Institut ausgearbeitete sogenannte Kapillarmethode, wie sie von K. Hoffmann und H. Peter[12]) beschrieben wurde. Diese Methode wurde auch zur Schaumfähigkeit des Speichels verwandt.

Methodisches.

9. Es wurde Speichel erzeugt, durch eine Fritte filtriert, in ein Reagensglas gegeben und ein gleichmäßiger Luftstrom von 40 cm Wasserdruck, der an einem Manometer abgelesen werden konnte, hindurchgeschickt. Es wurde dazu eine

[12]) K. Hoffmann und H. Peter, Kolloid-Z. 97, Heft 2 (1941).

Kapillare gebraucht, die vorher geeicht worden war, und zwar brauchten 2 ccm Luft 70 Sek., um hindurch zu strömen. Es wurde dazu dieselbe Apparatur gebraucht, wie sie in oben zitierter Arbeit von K. Hoffmann und H. Peter beschrieben worden ist. Die Kapillare tauchte etwa 1 cm ein. Das Reagensglas wurde in einen Thermostaten gebracht, und alle Messungen wurden bei 20° C ausgeführt. Nach jeder Minute wurde die Schaumhöhe gemessen, und Zeit und Schaumhöhe graphisch aufgetragen. Nach einer bestimmten Zeit nimmt die Schaumhöhe nicht mehr zu und bleibt annähernd konstant; bei noch längerer Dauer nimmt sie wieder ab. Legt man jetzt eine Tangente an den Anfangsast vom Koordinatenanfangspunkt aus und eine zweite an den horizontalen Ast, so erhält man einen Schnittpunkt. Errichtet man in diesem Punkt das Lot auf die x-Achse, so ergibt der Schnittpunkt des Lotes mit der x-Achse den Wert für die mittlere Lebensdauer τ des Schaumes.

Es stellte sich nun heraus, daß auch für die Schaumfähigkeit die Alterung eine entscheidende Rolle spielt. Wurde versucht, Speichel zum Schäumen zu bringen, der 24 Stunden alt war, so mißlang das mit der Kapillarmethode vollkommen, während bei der Frittenapparatur zwar etwas Schaum entstand, der aber sehr instabil war, so daß eine Messung seines τ-Wertes ausgeschlossen war. Es konnte also nur mit möglichst frischem Speichel gearbeitet werden, und da es natürlich nicht gelingt, größere Mengen Speichel in wenigen Minuten abzusondern, ist auch die Reproduzierbarkeit der Messungen entsprechend begrenzt.

Resultate.

10. Einige typische Versuche sind in den folgenden Tabelle VI und VII, sowie in den Fig. 5 bis 7 wiedergegeben.

Fig. 5 zeigt den weitgehend linearen Anstieg der Schaumhöhe mit der Zeit, das in der Regel etwas unregelmäßige Umbiegen der Kurve nach längerer Zerschäumung, und schließlich das charakteristische Einlaufen in einen horizontalen Kurvenast nach mehr als 45 Minuten Zerschäumung. Der Schnittpunkt der beiden Tangenten gibt das Maß für die Schaumfähigkeit $\tau = 32$ Minuten.

In Fig. 6 ist eine zweite Meßreihe dargestellt, bei der das Sammeln des Speichels etwas länger dauerte, so daß hier schon eine gewisse Alterung auftritt, die sich darin äußert, daß die Schaumfähigkeit, gekennzeichnet durch den Wert von $\tau = 25{,}5$ Minuten, abnimmt. Zum Vergleich ist in demselben Kurvenbild auch noch die Schaumkurve von 0,02 Proz. Saponin eingetragen worden, mit einem $\tau = 18$ Minuten. Man erkennt, daß menschlicher Speichel, namentlich in frischem Zustande, eine deutlich größere Schaumfähigkeit besitzt als 0,02 Proz. Saponin.

Tabelle VI. Schaumfähigkeit von Speichel und 0,02 Proz. Saponin.

Kapillare mit Durchlaufszeit von 70 Sekunden für 2 ccm Luft. Temperatur: 20° C, Zeit in Minuten, Höhe in Zentimetern.

A		B		0,02 Saponin	
Zeit	Höhe	Zeit	Höhe	Zeit	Höhe
1	0,6	1	0,8	1	0,8
2	1,1	2	1,4	2	1,4
3	1,5	3	2,0	3	2,0
4	1,9	4	2,7	4	2,6
5	2,5	5	3,3	5	3,2
6	3,0	6	4,0	6	3,8
7	3,5	7	4,6	7	4,4
8	4,0	8	5,2	8	4,9
9	4,5	9	5,8	9	5,3
10	5,0	10	6,4	10	5,7
11	5,5	11	7,0	11	6,1
12	5,9	12	7,5	12	6,6
13	6,4	13	8,1	13	7,0
14	6,8	14	8,6	14	7,4
15	7,3	15	9,1	15	7,8
16	7,8	16	9,6	16	8,1
17	8,3	17	10,0	17	8,3
18	8,6	18	10,4	18	8,4
19	9,0	19	10,9	19	8,7
20	9,4	20	11,3	20	9,3
21	9,9	21	11,8	21	9,8
22	10,3	22	12,3	22	10,2
23	10,8	23	12,7	23	10,0
24	11,1	24	13,0	24	10,2
25	11,3	25	13,4	25	10,5
26	11,7	26	13,6	26	11,0
27	12,3	27	13,8	27	11,4
28	12,8	28	14,2	28	11,5
29	13,0	29	14,6	29	11,5
30	13,3	30	14,9	30	11,8
31	13,3	31	15,0	31	11,5
32	13,3	32	15,0	32	11,5
33	13,4	33	15,2	33	11,8
34	13,6	34	15,5	34	11,8
35	13,8	35	16,0	35	11,5
36	13,9	36	16,1	36	11,5
37	14,1	37	16,2	37	11,3
38	14,3	38	16,4	38	11,3
39	14,4	39	16,5		
40	14,5	40	16,5		
41	14,7	41	16,5		
42	14,8	42	16,5		
43	14,9				
44	14,9				
45	15,0				
46	15,2				
47	15,2				
48	15,4				
49	15,4				
50	15,4				
51	15,5				
52	15,5				
53	15,4				
54	15,4				
55	15,5				
56	15,5				

Tabelle VII. Vergleichstabelle von Originalspeichel C und Spumat.

Durchlaufszeit von 2 ccm Luft für beide Kapillaren: 70 Sekunden. Temperatur: 20° C, Zeit in Minuten, Höhe in Zentimetern.

Zeit	Original Höhe 1	Spumat Höhe 2	Zeit	Original Höhe 1	Spumat Höhe 2
1	0,8	0,9	36	14,4	12,9
2	1,3	1,4	37	14,6	13,3
3	1,8	1,9	38	14,9	13,3
4	2,3	2,4	39	15,3	13,4
5	3,0	3,0	40	15,6	13,7
6	3,6	3,5	41	16,0	13,8
7	4,1	3,7	42	16,2	14,1
8	4,6	4,3	43	16,6	14,3
9	5,1	4,7	44	17,0	14,5
10	5,6	5,0	45	17,3	15,0
11	6,1	5,5	46	17,6	14,9
12	6,5	5,8	47	18,0	15,2
13	6,8	6,1	48	18,1	15,4
14	7,2	6,5	49	18,4	15,5
15	7,6	7,0	50	18,6	15,7
16	8,0	7,4	51	18,7	15,6
17	8,4	7,6	52	18,7	15,8
18	8,8	7,9	53	19,2	16,0
19	9,2	8,2	54	19,4	16,1
20	9,6	8,5	55	19,6	16,4
21	9,9	8,7	56	19,7	16,4
22	10,2	9,0	57	19,9	16,6
23	10,6	9,3	58	20,1	16,8
24	11,1	9,7	59	20,2	17,0
25	11,3	9,9	60	20,3	17,1
26	11,6	10,1	61	20,5	17,1
27	11,9	10,5	62	20,7	17,2
28	12,4	10,8	63	21,1	17,0
29	12,6	11,1	64	21,1	17,0
30	13,0	11,3	65	21,4	17,0
31	13,1	11,5	66	21,3	17,1
32	13,4	11,8	67	21,5	17,1
33	13,5	12,0	68	21,4	17,0
34	13,8	12,4	69	21,4	16,9
35	14,0	12,7			

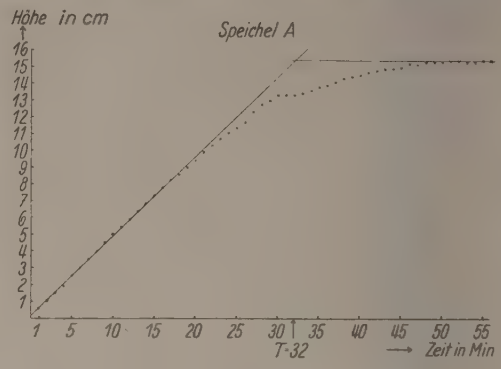


Fig. 5

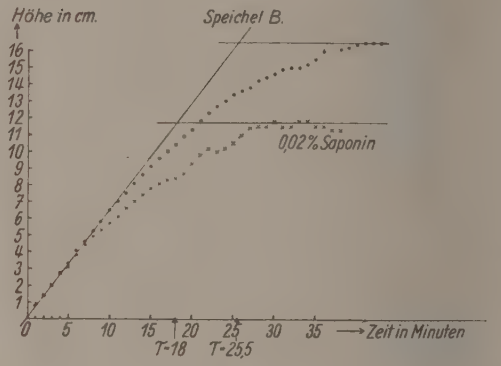


Fig. 6

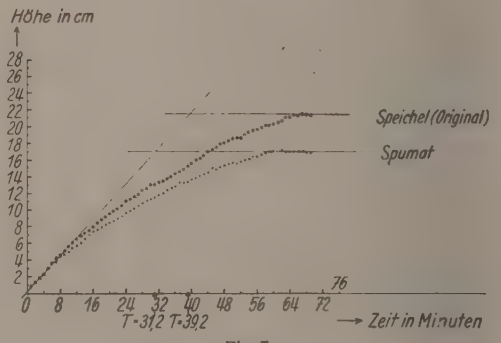


Fig. 7

11. Es gibt bekanntlich Flüssigkeiten mit partieller und mit totaler Schaumfähigkeit. Bei einer Flüssigkeit mit nur partieller Schaumfähigkeit hört das Schäumen nach einiger Zeit auf. Es rührt dies daher, daß im Schaum eine Anreicherung der spumogenen Substanzen und entsprechend eine Verarmung in der Restflüssigkeit stattfindet. Diese Verarmung kann z. B. bei Eiweißlösungen zu einer völligen Enteiweißung führen unter Zurücklassung einer Flüssigkeit, die überhaupt nicht mehr schäumt. Bei einer Flüssigkeit mit totaler Schaumfähigkeit ist umgekehrt auch der letzte Kubikzentimeter der untersuchten Probe in Schaum überführbar. Diese Tatsache besagt nicht etwa, daß bei diesen Flüssigkeiten während des Zerschäumens überhaupt keine Konzentrationsänderung eintritt. Eine solche ist durchaus möglich. Nur zeigt die Zerschäumbarkeit auch des letzten Kubikzentimeters, daß trotz einer etwa vorhandenen Anreicherung im Schaum immer noch soviel spumogene Stoffe in der Restflüssigkeit übrigbleiben, daß ihre Konzentration genügt, um auch den letzten Kubikzentimeter Flüssigkeit in den Filmzustand zu überführen.

Menschlicher frischer Speichel gehört nun zu den total zerschäumbaren Flüssigkeiten, d. h., man kann bei frischem Speichel auch den letzten Kubikzentimeter in Schaum verwandeln. Diese totale Zerschäumbarkeit verliert sich aber schnell mit dem Alter und macht einer partiellen Zerschäumbarkeit Platz, wie das Aufhören jeder

Schaumbildung bei genügend gealtertem Speichel ja deutlich zeigt.

Läßt man in der üblichen Weise möglichst frischen Speichelschaum in Spumat zerfallen und mißt man nun möglichst bald die Schaumfähigkeit dieses Spumats, so erhält man die in Fig. 7 und Tabelle VII enthaltenen Resultate. Das Spumat zeigt also in vorliegendem Falle eine deutliche Abnahme der Schaumfähigkeit.

Nun ist indessen zu bedenken, daß wir hier zwei entgegengesetzt wirkende Einflüsse zu berücksichtigen haben. Da der Speichel eine eiweißhaltige Flüssigkeit ist, könnte man von vornherein mit einer gewissen Anreicherung von Eiweiß im Schaum rechnen. Infolge dieser Anreicherung wäre eine Erhöhung der Schaumfähigkeit bzw. des Wertes von τ zu erwarten. Eine Eßbach-Bestimmung im Spumat und Rückstand eines ca. eineinhalb Stunden alten Speichels ergab indessen keine Anreicherung im Spumat (2 Proz. Eiweiß und Begleitstoffe in beiden Fällen).

Auf der anderen Seite wurde aber schon auf den besonders starken entgegengesetzten Einfluß des Alterns auf die Schaumfähigkeit hingewiesen. Da Zerschäumung und Spumatbildung zusammen mindestens eineinhalb Stunden brauchen, spielt der Altersfaktor bei diesen quantitativen Bestimmungen schon eine bedeutende Rolle. Wie schon erwähnt, sind diese Alterungsvorgänge zum Teil rein chemischer Natur (Ausfallen von $CaCO_3$ usw.). Hinzu kommt aber bei der Zerschäumung von Eiweißlösungen ein Denaturierungseffekt, wie er in neuerer Zeit von A. E. Mirsky[13]) beschrieben worden ist, ein Vorgang, der z. B. zur Freilegung von Sulfhydrylgruppen in Eiweißfilmen führen kann.

Die in nebenstehender Fig. 7 wiedergegebene Verringerung der Schaumfähigkeit des Spumats gegenüber dem Original ist sehr wahrscheinlich auf diese Alterungs- und Denaturierungsvorgänge zurückzuführen. Dies steht nicht im Widerspruch zu dem Befund, daß der Eiweißgehalt vor und nach der Zerschäumung bei frischem Speichel praktisch ungeändert bleibt, da durch die Eßbachfällung auch das denaturierte Eiweiß mit erfaßt wird.

[13]) A. E. Mirsky, J. gen. Physiol. **24**, 725 (1941).

Zusammenfassung.

1. Frischer menschlicher Speichel zeigt ausgesprochene Strukturviskosität und dazu noch experimentell feststellbare Anlaßwerte der Schubspannung (des Druckes). Die Strukturviskosität bleibt auch nach 24 Stunden erhalten, trotz verschiedener chemischer Änderungen des Speichels während dieser Zeit (Ausfällung von $CaCO_3$ usw.).

2. Die Strukturviskosität des Speichels gehorcht sehr gut der Gleichung von Wo. Ostwald—de Waele in der Form:

$$t \cdot (p - \gamma)^n = k,$$

worin t = Zeit, p = Druck, γ = Anlaßdruck, n = Exponent, k = Konstante. Mit dem Altern ändern sich die drei Konstanten in gleichmäßiger Weise, der Anlaßdruck γ nimmt zu, der Wert der Exponenten nähert sich 1, so daß für gealterten Speichel die Gleichung von Ostwald—de Waele übergeht in die Hyperbelgleichung von Bingham-Scott Blair.

3. Auch die differentiale Fließgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Einstellung bei einem vorgelegten Druck, zeigt die für strukturviskose Flüssigkeiten charakteristischen Kurven, besonders bei kleinen Drucken.

4. Nach dem Vorschlag von K. Hoffmann wurde eine Vorrichtung zur Herstellung und Anwendung kleiner Drucke (weniger als 2 cm Wasser) konstruiert und beschrieben.

5. Menschlicher Speichel zeigt in frischem Zustande ausgesprochene Schaumfähigkeit und ist in diesem Zustande total zerschäumbar. Die Schaumfähigkeit ist etwa von derselben Größenordnung, wie diejenige von 0,02 Proz. Saponin. Mit dem Altern nimmt die Schaumfähigkeit schnell ab. Es werden nach dem Kapillarverfahren von K. Hoffmann und H. Peter τ-Werte für die Schaumfähigkeit des Speichels gemessen und mitgeteilt.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Wo. Ostwald ausgeführt, dem ich für seine Hilfe herzlich danke. Auch Herrn Dr. K. Hoffmann habe ich für Ratschläge zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Forschungsstipendium.

Aus dem Zentrallaboratorium der Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke A.-G., Stettin-Odermünde.

Die Einwirkung von Metallkarbonylen auf den Verlauf der Alkalizellulosereife.

Von Gustav-Adolf Schröter (Stettin). (Eingegangen am 1. Oktober 1943)

Im Verlauf katalytischer Untersuchungen mit Eisenpentakarbonyl machten wir die überraschende Beobachtung, daß diese Verbindung von Alkalizellulose festgehalten wird. Diese Tatsache war nicht ohne weiteres vorauszusehen, wenngleich die Sauerstoffempfindlichkeit des

Eisenpentakarbonyls in Gegenwart wässeriger Alkalilösungen[1]) bekannt ist. Es ergab sich, daß eine einfache Begasung ausreichte, um die Abreifezeit der Alkalizellulose erheblich zu verkürzen.

Es ist seit langem bekannt, daß die Gegenwart von Metallen, insbesondere von Eisen, die Reife der Alkalizellulose nicht unerheblich beschleunigt [vgl. z. B.[2])]. Im DRP. 323 785 wird die Vorbehandlung von Zellstoff mit Eisen- und Nickelsalzlösungen als technisches Verfahren beschrieben. Hierbei müßte der Zellstoff nach der Imprägnierung wieder getrocknet werden. Abgesehen von dieser untragbaren wirtschaftlichen Belastung ist nach den Erfahrungen der Kunstseide- und Zellwollindustrie die Anwesenheit von beispielsweise Eisen in den fertigen Spinnprodukten unerwünscht und die Metallmenge auf ein Minimum zu bringen. Dieses wäre an sich durch entsprechend geleitete Spinnprozesse zweifellos zu erreichen. Prinzipiell kann gesagt werden, daß es großtechnisch durch alleinige Anwendung entsprechend eingestellter Temperaturen ohne weiteres möglich ist, jeden gewünschten Reifegrad in tragbaren Zeiten zu erreichen.

Die Wirkung des Eisenpentakarbonyls erschien uns zunächst theoretisch so interessant, daß wir einige orientierende Versuche über die Reaktion von Metallkarbonylen mit Alkalizellulose durchführten, deren Ergebnis im folgenden mitgeteilt sei.

Die unter verschiedenen Begasungsbedingungen mit technischer Alkalizellulose aus Buchen- und Fichtensulfitzellstoff angesetzten Versuche zeigten, daß das Eisen des Pentakarbonyls beispielsweise aus Verdünnungen, welche unter dem 34. Teil der Sättigungskonzentration der Kohlenoxydverbindung bei 20° liegen, aus strömendem Gas in beträchtlichen Mengen zurückgehalten wird. Naturgemäß hängt das Konzentrationsgefälle des Eisens in der begasten Alkalizellulosesäule von der Strömungsgeschwindigkeit des pentakarbonylhaltigen Gases ab. Aus dem Vergleich der Versuche 1 und 2 ergibt sich, daß durch die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit auf das Doppelte ein wesentlich verstärktes Durchblasen stattfindet. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind durchaus in Parallele zu den Beobachtungen bei der Gasmaskeneinsatzprüfung zu stellen.

Läßt man das Pentakarbonyl in einer allseitig geschlossenen Apparatur, welche zweckmäßigerweise bewegt wird, aus einem kleinen Vorratsbehälter auf die Alkalizellulose diffundieren, erhöht also die Aufnahmezeit für das Karbonyl, so wird es praktisch vollständig von der Alkalizellulose abgefangen (Versuch 3).

Die durch die Pentakarbonylbegasung herbeigeführte katalytische Abreifebeschleunigung ist beträchtlich. So ergab sich z. B. für eine technische Alkalizellulose aus Buchenzellstoff bei einer Reifetemperatur von 40° eine Abkürzung der Reifezeit auf die Hälfte, wenn der aufgegaste Eisenmehrgehalt — bezogen auf 100 g Zellstoff — 30 mg betrug (Versuch 4).

[Die Eisenbestimmungen bei den Pentakarbonylbegasungen erfolgten mittels Ammoniumrhodanid durch kolorimetrischen Vergleich nach der Ausschüttelmethode mit schwefeldioxydhaltigem Äther[3])].

Beim Übergang zum Nickelkarbonyl konnte kein dem Eisen entsprechender Beschleunigungseffekt festgestellt werden. Das Nickelkarbonyl wird von der Alkalizellulose mit Abstand schwächer zurückgehalten, was sich insbesondere bei einem Versuch, der mit der Anordnung des Versuchs 3 durchgeführt wurde, zeigte. Möglicherweise ist dieser Unterschied auf die von Mond[4]) angenommene verschiedene Struktur der beiden Karbonyle zurückzuführen.

Wurde der Zellstoff vor der Alkalisierung mit Nickelsulfat imprägniert, so reifte, wie Versuch 5 erläutert, die aus dem getrockneten nickelhaltigen Zellstoff erhaltene Alkalizellulose erheblich schneller als das unbehandelte Vergleichsmaterial. Der Nickelgehalt des imprägnierten Zellstoffs lag bei diesem Versuch über 0,2 Proz.

Die Reaktion des gasförmigen Eisenpentakarbonyls mit der Alkalizellulose kann phasenmäßig mit der Xanthogenatreaktion in Parallele gesetzt werden. Es ist anzunehmen, daß insbesondere bei den gewichtsmäßig außerordentlich kleinen zur Reaktion gelangenden Pentakarbonylmengen und dem wahrscheinlich weitgehend topochemischen Charakter der Reaktion der katalytische Abbau der Alkalizellulose auch im Hinblick auf die Eigenart einer Begasungsverteilung auf Kosten der mittleren Polymerisationsstufen vor sich geht.

Die Eisenverteilung in einer mit Eisenpentakarbonyl begasten Alkalizellulosesäule.

Versuch 1:

Bei diesem Versuch wurde — wie auch bei Versuch 2 — an die Stelle des Trockenturmes der obigen Apparatur für die Aufnahme der Alkalizellulose ein 65 cm langes Glasrohr von 4 cm lichter Weite angewandt. Die Tauchtiefe des Lufteinleitungsrohres im Pentakarbonylfläschchen (Nr. 3 der Zeichnung) be-

[1]) Fr. Ephraim, Anorganische Chemie (Dresden und Leipzig 1934), 698.

[2]) A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. 83, 180 (1938).

[3]) Br. Lange, Kolorimetrische Analyse (Berlin 1941), 120.

[4]) R. L. Mond, Chim. et Ind. 21, 681 (1929).

Versuchsteil:

Apparatur zum Strömungsbegasen von Alkalizellulose.

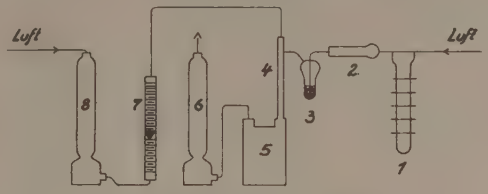


Fig. 1
1 Strömungsmesser nach Riesenfeld
2 Blaugelrohr
3 Waschfläschchen mit Karbonyl
4 Mischrohr
5 Mischgefäß
6 Trockenturm für Alkalizellulose
7 Rotameser
8 Trockenturm mit Blaugel

trug 2 cm. Als Strömungsgeschwindigkeit der durch das Karbonyl perlenden Luft wurde 60 cm³/Min. gewählt. Die Verdünnungsluft wurde auf 1 Liter/Min. eingestellt. Als Alkalizellulose wurde ein technisches Produkt, welches aus Fichtensulfitzellstoff hergestellt wurde, gewählt. Nach einer Begasung von 10 Min. wurde die Alkalizellulosesäule in 6 gleiche Teile von 10 cm Länge unterteilt und der Durchschnittseisengehalt jeder dieser 6 Teilschichten festgestellt. Es ergab sich von der Gaseintrittszone aus gerechnet die folgende Eisenverteilung (mg Eisen auf 100 g Zellstoff):

27,2; 21,2; 16,8; 14,1; 14,4; 14,5.

Der Eisengehalt der Ausgangsalkalizelluose betrug 2,1 mg für 100 g Zellstoff.

Versuch 2:

Dieser Versuch wurde mit derselben Alkalizellulose wie Versuch 1 durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden nur insofern geändert, als die Strömungsgeschwindigkeit der Verdünnungsluft auf 2 Liter/Min. heraufgesetzt wurde. Die Begasungszeit betrug 8 Min. Es ergab sich folgendes Eisengefälle:

15,4; 14,2; 12,8; 13,0; 12,2.

Versuch 3: Diffusionsbegasung.

82 mg Eisenpentakarbonyl wurden in einem engen, einseitig geschlossenen Glasröhrchen abgewogen, welches anschließend auf der offenen Seite schnellstens mit einem aufgebundenen Wattebausch verschlossen wurde. Dieses Röhrchen wurde in eine 1-Liter-Pulverflasche eingestellt, in welcher sich 56 g Buchenzellstoff-Alkalizellulose befanden, und der schwach vaselinierte Schliffstopfen sofort aufgesetzt. Die Begasungsflasche wurde mit einer gleichartigen Vergleichsflasche, in welcher sich dieselbe Alkalizellulose ohne Karbonyl befand, auf einer Kippapparatur 3 Stunden lang bei 20° gedreht. In dem engen Glasröhrchen hatte sich während der Reaktionszeit eine sehr geringe Menge von Dieisenenneakarbonyl gebildet.

Die Bestimmung des Eisengehaltes der behandelten Alkalizellulose ergab, daß das Eisen des hinzugefügten Eisenpentakarbonyls zu 96,6 Proz. aufgenommen worden war. Es kann hier also von einer praktisch vollständigen Aufnahme gesprochen werden.

Die Viskositäten der aus den beiden 3 Stunden abgereiften Alkalizellulosen erhaltenen Zellstoffe, deren Messung nach[5]) durchgeführt wurde, lagen wie folgt:

Viskosität der Ausgangsalkalizellulose	13,4
Viskosität des Zellstoffs der Karbonylbegasung nach 3 Stunden	6,7
Viskosität des Zellstoffs der unbehandelten Alkalizellulose nach 3 Stunden	11,5

Versuch 4: Schnellreife von Alkalizellulose, eisenkarbonylbegast und unbegast:

In den gläsernen Trockenturm der oben beschriebenen Apparatur zur Strömungsbegasung (6 cm äußerer Durchmesser) wurde Alkalizellulose aus Buchenzellstoff in einer Schichthöhe von 18 cm eingefüllt. Dann wurde 8 Min. begast mit der Einstellung des Versuches 2. Die Gesamtalkalizellulose wurde anschließend sorgfältig gemischt. Sie zeigte dann einen Eisengehalt von 34 mg für 100 g Zellstoff gegenüber 4 mg für 100 g Zellstoff der Ausgangsalkalizellulose.

Die Abreife von begaster und unbegaster Alkalizellulose erfolgte bei 40° im Brutschrank. Die Viskositäten der aus den einzelnen Proben isolierten Zellstoffe lagen wie folgt:

Ausgangsstoff: 9,07	unbehandelt	mit Karbonyl begast
Nach 2 Stunden 40°	6,35	4,5
Nach 4 Stunden 40°	5,0	3,2

Versuch 5: Abreife von Alkalizellulose aus mit Nickelsalz imprägniertem Kunstseidezellstoff:

Vorsortierter Fichtensulfit-Kunstseidezellstoff wurde in eine 1,35proz. Nickelsulfatlösung getaucht. Die vollgesogenen Blätter wurden auf das 1,7fache des Ausgangsgewichtes abgepreßt und in bewegter Luft bei 40° getrocknet. Merzerisiert wurde 2 Stunden in 17,5proz. Lauge und anschließend auf das 2,93fache des Ausgangsgewichtes abgepreßt. Die Zerfaserung wurde in 1,5 Stunden in einem kleinen mittels Ultrathermostaten auf 20° gehaltenen Zerfaserer durchgeführt.

Die Abreife der nickelhaltigen Alkalizellulose und eines analog hergestellten nickelfreien Vergleichsproduktes erfolgte bei 20° im Thermostaten. Die aus ihnen erhaltenen Zellstoffe zeigten die folgenden

Viskositäten:

Ausgangszellstoff: 53	ohne Ni	mit Ni
Nach dem Zerfasern	37,4	16,2
2 Stunden nach dem Zerfasern	23,4	11,0
24 Stunden nach dem Zerfasern	10,1	3,5

Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen festgelegt, unter welchen Metallkarbonyle — insbesondere Eisenpentakarbonyl — aus der Gasphase mit Alkalizellulose reagieren. Durch eine kurzzeitige Begasung mit Eisenpentakarbonyl läßt sich eine katalytische Abreifebeschleunigung herbeiführen.

[5]) F. Schütz, W. Klauditz, P. Winterfeld, Papierfabrikant **1937**, 117.

Aus dem Anorganischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Bitterfeld.

Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur von Magnesiumhydroxyd.

Von Th. Marx (Bitterfeld) und G. Wehner (Aken).

(Eingegangen am 9. Oktober 1943)

In ihrer Arbeit über kristallisiertes Magnesiumhydroxyd haben Fricke, Schnabel und Beck[1]) röntgenographisch gezeigt, daß Magnesiumhydroxyd ein Schichtengitter in Arnfelt-Struktur[2]) bildet. Die Dicke der einzelnen Lamellen im Sinne Arnfelts wurde zu ca. 100 Å gefunden. Hofmann und Wilm[3]) fanden für den entsprechenden Wert bei verschiedenen Kohlenstoffsorten 7 bis 200 Å.

Bei Untersuchungen an technisch hergestelltem Magnesiumhydroxyd mit einem Siemens-Übermikroskop fanden wir eine Lamellenstruktur, deren Lamellenbreite zwischen ca. 20 und 100 Å variierte (Fig. 1, 2 und 3). Ob es sich dabei um die Originalstruktur des Hydroxydes handelt, oder ob das Hydroxyd unter der Wirkung des Hochvakuums und der Erwärmung im Übermikroskop eine Veränderung erleidet, die zur

Abb. 1. Magnesiumhydroxyd. 28 900 : 1.

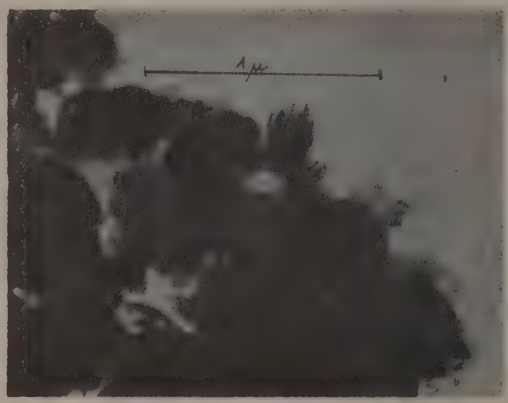


Abb. 3. Magnesiumhydroxyd. 34 400 : 1.

Abb. 2. Magnesiumhydroxyd. 34 400 : 1.

Abb. 4. Magnesiumoxyd. 30 200 : 1.

[1]) R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936).

[2]) Vgl. W. Feitknecht, Kolloid-Z. **92**, 269 (1940).

[3]) U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).

Aufspaltung in die Lamellen führt, ist fraglich.

Ein durch Erhitzen aus diesem Hydroxyd hergestelltes Oxyd zeigte die gleiche Lamellenstruktur (Fig. 4). Das Oxyd bildet also eine Pseudomorphose nach dem Hydroxyd, was auch daraus hervorgeht, daß das Oxyd überwiegend hexagonale Winkel zeigt. Kautsky und Herzberg[4]) weisen in ihrer Arbeit über Permutoidstrukturen darauf hin, daß Substanzen mit Schichtengitter besonders leicht, auch bei weitgehender chemischer Veränderung, Pseudomorphosen bilden. Von Interesse ist die Ähnlichkeit der von Kautsky und Herzberg (l. c.) gegebenen Mikroaufnahmen von Siloxenlamellen im Maßstab 800:1 mit unseren Aufnahmen.

[4]) H. Kautsky und G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 81 (1925).

Zusammenfassung.

Bei laminaren Hydroxyden mit Schichtengitter ist mit dem Auftreten einer sichtbaren Lamellenstruktur zu rechnen. Eine solche Lamellenstruktur wurde für Magnesiumhydroxyd übermikroskopisch nachgewiesen. Die beobachteten Lamellen waren ca. 20 bis 100 Å breit. Diese Werte stimmen überein mit der von anderen Autoren an verschiedenen Stoffen röntgenographisch bestimmten Lamellenbreite der sogenannten Arnfelt-Struktur.

Zur Geometrie der Kugelpackungen, II.

Von Rudolf Straubel (Jena). (Eingegangen am 5. Mai 1943)

In dem ersten Teil[1]) sind solche Systeme behandelt, die eine ausgezeichnete Achse besitzen, insbesondere reine Ringsysteme und Ringsysteme in Verbindung mit einem oder zwei Polelementen. Die Ringe lagen dabei auf Kreisen senkrecht zur Achse und die Elemente oder Elementenpaare jedes Ringes waren auf seinem Kreis gleichmäßig verteilt. Ein letztes Merkmal war, daß bei zwei oder mehr Ringen ein Element eines äußeren Ringes zwei Elemente des benachbarten Innenringes berührte.

Bei gleicher Elementenzahl der Ringe berührt jedes Element eines Ringes je 2 Elemente des oder der Nachbarringe.

Hier sollen noch solche Systeme mit gleicher Elementenzahl auf den Ringen behandelt werden, bei denen die Elemente mindestens eines Ringes R_n nur je ein Element eines Nachbarringes R_n berühren. Findet eine solche Berührung nur bei zwei Nachbarringen statt, so müssen je zwei Elemente auf n Längenkreisen liegen. Der einfachste Fall liegt vor, wenn, abgesehen von Polelementen, sämtliche Elemente auf n Längenkreisen liegen, bei einem $m\,R_n$ also je m auf jedem Längenkreis.

Reine Längenkreis-Systeme.

Bezeichnet man den Polabstand eines Außenringes mit p, so muß in diesem Fall gelten:

Bei einem reinen Ringsystem $m\,R_n$ ohne Polelement:

$$2p + (m-1)s = \pi, \quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \sin\frac{\pi}{n},$$

bei einem Ringsystem mit einem Polelement $P\,m\,R_n$

$$p + ms = \pi, \quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \sin\frac{\pi}{n},$$

bei einem Ringsystem mit zwei Polelementen $P\,m\,R_n\,P$

$$(m+1)\,s = \pi.$$

20. Damit erhält man für $m\,R_n$

$$\sin\frac{s}{2} = \cos\frac{m-1}{2}\,s \sin\frac{\pi}{n}.$$

m	$n=$ 2	3	4	5	6
2		81,78	70,53	60,90	53,13
3	360	56,73	51,83	47,14	42,94
4	$\overline{2m}$	43,22	40,48		
5		34,88			
6					

21. Für $P\,m\,R_n$ wird

$$\sin\frac{s}{2} = \sin ms \sin\frac{\pi}{n}.$$

m	$n=$ 2	3	4	5
2		69,44	65,19	60,50
3	360	50,22	48,23	46,08
4	$\overline{2m+1}$	39,30	38,12	
5				

22. Für $P\,m\,R_n\,P$ wird

$$s = \frac{360}{2m+2}.$$

Bei 20, 21, 22 liegen für $n = 2$ alle Elemente auf einem größten Kreis.

Ringsysteme mit Polelementen sind für $n \geqq 6$ nach früher Gesagtem unmöglich, scheiden also hier aus.

Gemischte Systeme.

Neben diese reinen „Längenkreis-Systeme", bei denen sämtliche Ringelemente auf n Längenkreisen angeordnet sind, kann man die „gemischten" Systeme (G-Systeme) stellen, bei denen die Elemente von 2 oder mehr Nachbarringen auf n Längenkreisen liegen, während die

[1]) Teil I siehe Kolloid-Z. **104**, 167 (1943).

Elemente der übrigen auf den Winkelhalbierenden liegen.

Bei 3 Ringen müssen also die Elemente des ersten und zweiten bzw. des zweiten und dritten auf den gleichen Längenkreisen liegen, bei vier Ringen die von 1, 2; 2, 3; 3, 4; 1, 2, 3; 2, 3, 4.

Liegt je ein Element von zwei Nachbarringen auf einem der n Längenkreise, so soll dies durch einen Strich zwischen den R_n angedeutet werden.

Gemischte Systeme mit 3 R_n.

Man erhält mit der obigen Kennzeichnung mit

23. $GS_{3n} = R_n^0 R_n^n - R_n^0$.

$$(1)\quad p + s + r + q = \pi$$

$$(2)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \sin\frac{\pi}{n}$$

$$(3)\quad \operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}.$$

$n = 3,\ s = 63{,}434,$
$n = 4,\ s = 55{,}882.$

24. G_1S_{3n+1}. $PR_n^n R_n^n - R_n^0$.

$$2h + s + p = \pi, \quad \operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cos\frac{\pi}{n},$$

$$\sin\frac{s}{2} = \sin p \sin\frac{\pi}{n}.$$

$n = 3,\ s = 62{,}060,$
$n = 4,\ s = 53{,}390.$

25. G_2S_{3n+1}. $R_n^0 R_n^n - R_n^n P$.

$$2s + r + q = \pi, \quad \operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin q \operatorname{tg}\frac{\pi}{n}.$$

$n = 3,\ s = 55{,}828,$
$n = 4,\ s = 52{,}012.$

26. GS_{3n+2}. $PR_n^n - R_n^n R_n^n P$.

$$2h + 2s = \pi, \quad \operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cos\frac{\pi}{n}.$$

$n = 3,\ s = 54{,}74,$
$n = 4,\ s = 49{,}94.$

Im folgenden sollen einige andere Systeme untersucht werden. Allgemeine Bilder oder Merkmale solcher lassen sich nicht aufstellen, es bleibt nur der Weg, für jede einzelne Elementenzahl Systeme zu suchen, die von den früheren abweichen. Dabei zeigt es sich aber manchmal, daß ein „neues" System nicht neu ist, sondern mit einem früher gefundenen zusammenfällt. Das Bild des „neuen" Systems ist dann nur ein anderer Anblick des früheren. Will man solche Systeme von vornherein ausschließen, so muß man für jede Elementenzahl die Symmetrie der früheren aufstellen und die Systeme vermeiden, die die gleichen Symmetrie-Elemente vollständig, aber keine weiteren enthalten.

Ob die Systeme vollstarr, teilstarr oder labilstarr sind, ist für die Bestimmung der Systemgrößen ohne Bedeutung. Erst nach Kenntnis dieser wird versucht, über die Art der Starrheit ein Urteil zu gewinnen. Für die Chemie sind in erster Linie vollstarre, in zweiter teilstarre von Bedeutung. Es können aber wegen der Deformation der Elektronenhüllen geometrisch nicht mögliche Systeme zulässig sein, und es können andererseits aus dem gleichen Grunde geometrisch zulässige Systeme ausscheiden, wenn die Starrheit gering ist, d. h. das System wenig von einem labilen abweicht. Den wertvollen Hinweis, daß labile Packungen für das Verhalten pulverförmiger Körper von Interesse sind, verdanke ich einer Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald.

Wenn weiter nur gewisse Typen, diese aber systematisch und ausführlich behandelt wurden und jeder Typ eine Reihe von Einzelsystemen umfaßte, trotzdem aber die Behandlung einfach war, müssen im folgenden Einzelsysteme untersucht und gelegentlich Schwierigkeiten in Kauf genommen werden. Da letztere vor allem bei größerer Elementenzahl auftreten, werde ich mich in dieser Hinsicht beschränken und behandele ausführlich nur die Systeme mit höchstens 12 Elementen.

Systeme mit e-Elementen werden mit S_e bezeichnet, die Größen in Graden ohne Gradzeichen angegeben. Vor den Einzelsystemen soll noch untersucht werden, wann aus einem R_n mit sich berührenden Elementen ein Element verschoben werden kann, ohne in die Nachbarelemente einzudringen. Die Verschiebung muß offenbar 1. auf dem Längenkreis durch den Pol von R_n erfolgen und ist 2. nur möglich, wenn ein die Nachbarelemente berührendes Element im Endpunkt der Verschiebung größer oder gleich groß ist wie die Elemente des R_n. Ist p_1 der Abstand des Ringelementes vom nächsten Pol, also $p_1 \leq \frac{\pi}{2}$, p_2 der des berührenden Elementes, sind s_1, s_2 ihre Durchmesser, so muß sein

$$\cos\frac{s_1 + s_2}{2} = \cos p_1 \cdot \cos p_2 + \sin p_1 \cdot \sin p_2 \cdot \cos\frac{2\pi}{n}$$

$$= \cos(p_1 - p_2) \cdot \cos^2\frac{\pi}{n} + \cos(p_1 + p_2) \cdot \sin^2\frac{\pi}{n}$$

$$\frac{1}{2}\frac{ds_2}{dp_2} \cdot \sin\frac{s_1 + s_2}{2} = -\sin(p_1 - p_2) \cdot \cos^2\frac{\pi}{n} + \sin(p_1 + p_2) \cdot \sin^2\frac{\pi}{n}.$$

Für kleine $p_1 - p_2$ ist $\frac{ds_2}{dp_2} > 0$, man kann also für $p_1 < \frac{\pi}{2}$ ein Element des Ringes nach größerem p_2 verschieben, nach kleineren aber nicht verschieben.

Ist p_1 nicht $< \frac{\pi}{2}$, sondern $= \frac{\pi}{2}$, liegt also der Ring auf einem größten Kreis, so ist

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{ds_2}{dp_2} \cdot \sin \frac{s_1 + s_2}{2} = -\cos p_2 \cdot \cos \frac{2 \cdot \pi}{n}.$$

Da wegen der Symmetrie stets $p_2 \geqq \frac{\pi}{2}$ vorausgesetzt werden darf, wird die rechte Seite

für $n = 3 < 0$,
für $n = 4 = 0$,
für $n = 5 > 0$,

d. h., Verschiebung eines Elementes aus dem Ring ist nicht für R_3, aber für alle R_n mit 4 oder mehr Elementen möglich. Bei 4 Elementen bleibt die Größe (s) erhalten.

Eine zweite Bemerkung betrifft die Kennzeichnung der Ringe. Durch den unteren Index war die Zahl der Elemente angegeben, man ersah nicht, ob sie getrennt waren oder sich berührten. Dies hatte wenig zu bedeuten, da die Lage der Ringe im System ein Urteil erlaubte. Bei einem Außenring, also entweder einem ohne Polelement oder einem mit Polelement, bei dem das System nur aus Polelement und Ring besteht, müssen die Ringelemente sich berühren. Wie PR_5 zeigte, kann ein solches System als nicht vollstarr außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen. Die Hinzufügung eines R_5 liefert den Fall, daß außer dem Polelement und dem Ring noch ein zweiter Ring vorhanden ist und trotzdem die Elemente des ersten sich berühren. Im folgenden soll, um sich wiederholende Worte zu sparen, ein R außer der Elementenzahl auch die Zahl der Lücken zwischen den Elementen, und zwar durch einen oberen Index anzeigen. In R_n^i sind i Lücken vorhanden, i kann die Werte von 0 bis n annehmen. R_4^1 braucht offenbar kein weiteres Kennzeichen, R_4^2 kann man durch Angabe der Anzahl l_1, l_2 der die Lücken trennenden Elemente kennzeichnen, wobei aber wegen $l_1 + l_2 = n$ eine Zahl genügt. Ebenso läßt sich R_n^3 durch l_1, l_2, l_3 kennzeichnen, wobei wegen $l_1 + l_2 + l_3 = n$ zwei genügen. Die Werte von l stehen zwischen den beiden anderen Zahlen von R.

Die Einzelsysteme.

Von S_3 existiert bekanntlich nur das vollstarre System mit $s = 120$.

Von S_4 gibt es 2 Fälle, 1. das vollstarre $S_{4a} = 2\,R_2$, oder, anders betrachtet, die tetraedrische Anordnung mit $s = 109{,}47$ und 2. das labile $S_{4b} = R_4^0$ mit den 4 Elementen auf einem größten Kreis und $s = 90$.

S_5 ist ein Ausnahmefall. Von ihm gibt es zunächst eine unendliche Zahl von Anordnungen mit dem einheitlichen Wert $s = 90$. Bei allen liegt je ein Element an Polen, während die übrigen drei auf dem Äquator liegen und frei beweglich sind. Die freie Beweglichkeit eines Teiles der Elemente ohne Vergrößerungsmöglichkeit kennzeichnete die oben erwähnte besondere Starrheitsklasse. Ein zweites, und zwar labiles System ist R_5^0 auf einem größten Kreis, also mit $s = 72$.

Von S_6 gibt es 4 Arten, nämlich nach (2) oder (16):

S_{6a}, das vollstarre $2\,R_3^0 = PR_4^0P$ mit $s = 90$, nach (9):
S_{6b}, das labile $R_4^0R_2^0$ mit $s = 81{,}78$,
S_{6c}, das labile (E) R_5^0 mit $s = 72$,
S_{6d}, das labile R_6^0 mit $s = 60$.

Von S_{6b} sieht man, daß kein Element verschoben werden kann und daß nur eine einzige Drehung einer Elementengruppe möglich ist, nämlich eines Tripels um die Normale derjenigen Symmetrie-Ebene, auf deren beiden Seiten je ein Tripel liegt. In dieser Symmetrie-Ebene berühren sich die Elemente der beiden Tripel. Bei der Drehung verschwindet die Berührung und die Elemente lassen sich vergrößern. Bei einer Drehung um 60 oder ein Vielfaches davon und Vergrößerung geht das System in das vollstarre über. Anders betrachtet ist $S_{6b} = R_3^0 - R_3^0$.

Bei S_{6c} liegt R_5^0 auf einem größten Kreis, das sechste Element auf einer der Seiten von R_5^0 ist beweglich und könnte seinen Durchmesser bis $s = 108$ vergrößern. Solche Einzelelemente mit Spielraum sollen mit (E) bezeichnet werden. Die Labilität folgt aus dem oben Gesagten.

Systeme mit sieben Elementen.

Von solchen war in (13) $S_{7a} = PR_3^3R_3^0$ mit $s = 77{,}87$ gefunden, bei dem die Elemente auf jedem R_3 gleichmäßig verteilt waren. Wir betrachten nun 2 weitere Systeme:

1. $PR_4^1\overline{R}_2^0$ mit einem R_2^0, von dessen Elementen das eine in der Lücke, das andere in der mittleren Kerbe von R_4^1 liegt. Der Strich über $\overline{R}_2$ soll andeuten, daß der Berührungspunkt der Elemente von R_2^0 nicht im Gegenpol liegt.

2. $PR_3^2R_3^1$ mit zwei gleichen Lücken im R_3^2, in denen zwei der übrigen drei Elemente liegen, während das letzte, diese berührend, in der mittleren Kerbe von R_3^2 liegt.

Von diesen beiden Systemen läßt sich schon rein anschaulich und geometrisch zeigen, daß sie mit dem System S_{7a} übereinstimmen, d. h., identisch sind und nur andere Zusammenfassungen der Elemente darstellen. Im Interesse der Kürze verzichten wir darauf, diesen Beweis auch durch die zugehörigen Gleichungssysteme zu führen. Bei dem Beweis ist es von Nutzen, daß der in (13) rein formal eingeführte Hilfswinkel χ

eine geometrische Bedeutung hat. Für $P\,2\,R_3$ war

$$\chi = \frac{\pi}{9}, \quad 2 \cdot \cos\frac{s'}{2} \cdot \sin\frac{2\pi}{9} = 1$$

und

$$\cos s \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{3} = \operatorname{tg}\frac{\pi}{9}.$$

Berühren sich zwei Elemente und bilden die vom Mittelpunkte des einen an das andere gelegten zwei Tangenten den Winkel 2α, so muß

$$2 \cdot \cos\frac{s}{2} \cdot \sin\alpha = 1,$$

also

$$\alpha = \frac{2 \cdot \pi}{9}$$

sein. Benutzt man die für $P\,2\,R_3$ geltenden Werte von

$$\alpha, \ \cos\frac{s}{2}, \ \cos s$$

für die Gleichungssysteme von $PR_4^1\,\bar{R}_2^0$ und $PR_3^2\,R_3^1$, so läßt sich zeigen, daß diese mit ihnen erfüllt sind. Will man umgekehrt zeigen, daß die aus den beiden Gleichungssystemen folgenden Werte mit denen von $P\,2\,R_2$ übereinstimmen, so wird man am einfachsten eine Gleichung für α bilden und nachweisen, daß $\frac{2\pi}{9}$ dieser genügt. Aus dem Gleichungssystem von $PR_4^1\,R_2^0$ ergibt sich

$$\cos^2 3\alpha\,(1 - 2 \cdot \cos 2\alpha - 4 \cdot \cos^2 2\alpha) + \\ + 2 \cdot \cos 3\alpha \cdot \cos 2\alpha + \cos^2 2\alpha\,(1 + 2 \cdot \cos 2\alpha) = 0$$

mit einer der Lösungen

$$\alpha = \frac{2 \cdot \pi}{9}.$$

Ein neues System ist $S_{7b} = PR_4^2\,R_2^0$ mit zwei gleichen, durch je zwei Elemente getrennten Lücken und zwei in diesen liegenden und sich (im Gegenpol) berührenden Elementen. Die

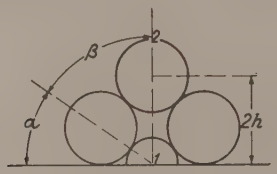


Fig. S_{7b}

Fig. S_{7b} (Längenkreis durch die Lückenmitten von R_4^2) liefert

$$(1) \quad 2 \cdot h + \frac{s}{2} = \pi$$

$$(2) \quad \operatorname{tg} h = \operatorname{tg} s \cdot \cos\beta$$

$$(3) \quad \sin\frac{s}{2} = \sin s \cdot \sin\alpha$$

$$(4) \quad \alpha + \beta = \frac{\pi}{2},$$

woraus

$$\operatorname{tg} h = \frac{1}{\operatorname{tg}\frac{s}{4}} = \frac{\sin\frac{s}{2}}{\cos s},$$

$$2 \cdot \sin^2\frac{s}{4} = 1 - \cos\frac{s}{2} = \cos s$$

$$2\,(1 - \cos s)^2 = 1 + \cos s,$$

also

$$2 \cdot \cos^2 s - 5 \cdot \cos s + 1 = 0$$

folgt.

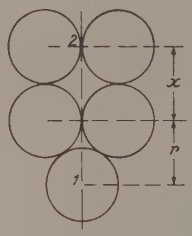


Fig. S'_{7b}

Benutzt man einen zu dem vorigen senkrechten Längenkreis, so erhält man aus Fig. S'_{7b}

$$(1) \quad x + r = \pi$$

$$(2) \quad \operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin\frac{x}{2} \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{4} = \cos\frac{r}{2}$$

und damit

$$2\,(1 - \cos s) = 2 \cdot \cos^2\frac{s}{2}\,(1 + \cos r),$$

$$1 - 3\cos s = 2 \cdot \cos\frac{s}{2} \cdot \cos s,$$

$$2 \cdot \cos^2 s - 7 \cdot \cos^2 s + 6 \cdot \cos s - 1 = \\ = (\cos s - 1)\,(2 \cdot \cos^2 s - 5 \cdot \cos s + 1) = 0.$$

Es ergeben sich die Werte:

$$s = 77{,}34, \qquad r = 73{,}70,$$
$$h = 70{,}67, \qquad k = 48{,}54,$$
$$\bar{h} = \bar{k} = 62{,}09,$$
$$x = 106{,}30.$$

$\bar{k}$, $\bar{k}$ sind die Halbdiagonalen der zwei Elementen-Quadrate mit zwei gemeinschaftlichen Elementen, nämlich denen von R_2^0.

Geht man von einem der Elementen-Quadrate aus, also einem R_4^0, so sieht man, daß die übrigen Elemente ein R_3^0 mit Elementen bilden, von denen eines in einer Kerbe von R_4^0 liegt, während die beiden anderen sich auf die der Kerbe gegenüberliegenden Elemente von R_4^0 stützen. Ich kann das System also auch mit $R_4^0\,\bar{R}_3^0$ bezeichnen, wobei der Strich über R_3^0 andeutet, daß die Achsen von R_4^0 und R_3^0 nicht zusammenfallen. $R_4^0\,R_3^0$ ist also identisch mit $PR_4^2\,R_2^0$. Dieses System ist labil. Für den Nachweis kommt nur die Operation in Betracht, eine der Lücken von R_4^2 zu verkleinern, die andere zu vergrößern. Den Längenkreis durch das Polelement und die Lückenmitten gelegt, erhält man aus Fig. S''_{7b}

$$\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\beta_1 \\ \operatorname{tg} h_2 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\beta_2 \quad \text{und} \quad \beta_1 + \beta_2 + 2\alpha = \pi.$$

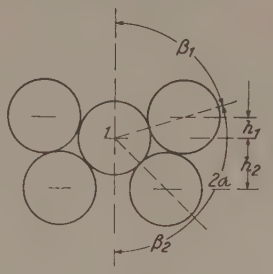


Fig. S''_{7b}

Aus ihnen erhält man mit der Identität

$$\cos^2\beta_1 + \cos^2\beta_2 - 2\cdot\cos\beta_1\cdot\cos\beta_2\cdot\cos(\beta_1+\beta_2) = \sin^2(\beta_1+\beta_2)$$

$$\operatorname{tg}^2 h_1 + \operatorname{tg}^2 h_2 + 2\cdot\operatorname{tg} h_1\cdot\operatorname{tg} h_2\cdot\cos 2\alpha = \operatorname{tg}^2 s\cdot\sin^2 2\alpha,$$

also für festes s und damit α

$$-\frac{dh_1}{dh_2} = \frac{\cos^2 h_1}{\cos^2 h_2}\cdot\frac{\Sigma\operatorname{tg} h - 2\cdot\operatorname{tg} h_1\cdot\sin^2\alpha}{\Sigma\operatorname{tg} h - 2\cdot\operatorname{tg} h_2\cdot\sin^2\alpha}.$$

Wenn $h_1 < h_2$, d. h. h_1 in der größeren Lücke liegt, folgt

$$-\frac{dh_1}{dh_2} > 1.$$

Dies besagt, daß für

$$dh_2 > 0,$$

also Verkleinerung der kleineren Lücke

$$-(dh_1 + dh_2) > 0.$$

Da der Abstand der Mittelpunkte der Elemente von R_2

$$2\pi - 2h_1 - 2h_2$$

ist, wird er größer und die Elemente des Systems lassen sich vergrößern. Dies kann so lange fortgesetzt werden, bis die eine Lücke verschwindet und das System in das vollstarre $P\,2\,R_3$ übergegangen ist.

Ein zweites labiles System ist offenbar $PR_3{}^3 - R_3{}^0$, bei dem, durch einen Strich angedeutet, je ein Element der beiden R_3 auf dem gleichen Längenkreis liegt.

Fig. S_{7c}

Es ist (Fig. S_{7c})

(1) $p + 2\cdot s = \pi$

(2) $\sin\frac{s}{2} = \sin p\cdot\sin\frac{\pi}{3}$,

also

$$1 = 4\cdot\cos\frac{s}{2}\cdot\cos s\cdot\sin\frac{\pi}{3}$$

oder

$$\cos^3 s + \cos^2 s = \frac{1}{6},$$

$s = 69{,}44$, $p = 41{,}12$.

Ein drittes labiles System ist $(E)\,R_5{}^0\,(E)$ mit $R_5{}^0$ auf einem größten Kreis, auf dessen beiden Seiten je ein Element mit Spielraum liegt. $s = 72$, $B = 0{,}6685$. Mit $R_5{}^0$ berührenden E's wird $s_1 = 72$, $s_2 = 108$, $B = 0{,}8897$.

Weitere labile Systeme sind offenbar $(E)\,R_6{}^0$ und R^{70}. Dagegen ist ein $R_5{}^0\,R_2{}^0$, bei dem die Elemente von $R_5{}^0$ in 2 nicht nebeneinanderliegenden Kerben von $R_5{}^0$ liegen, nicht starr, da nur 4 Elemente von $R_5{}^0$ gestützt werden, also das fünfte abwandern kann.

Nichtstarr ist auch ein System $PR_3{}^1\,R_3{}^0$, bei dem ein Element von $R_3{}^0$ auf dem Scheitel des Mittelelementes von $R_3{}^1$ liegt, die beiden anderen Elemente in gleicher Höhe liegen und die Lückenelemente von $R_3{}^1$ berühren. P wird durch $R_3{}^1$ nicht genügend weit, d. h. nicht mit mehr als 180° umfaßt und wandert bei Elementenvergrößerung.

Systeme von 8 Elementen.

Von solchen waren in (2) $S_{8a} = 2\,R_4{}^0$ mit $s = 74{,}84$, in (17) $S_{8b} = P\,2\,R_3{}^3P$ mit $s = 70{,}53$ gefunden. Ersteres hat außer 8 dreieckigen 2 quadratische Löcher, deren Halbdiagonalen sich aus

$$\cos h = \cos k = \sqrt{\cos s}$$

ergeben. Betrachtet man eines der Elemente als Polelement, so liegt um dieses ein $R_4{}^1$, in dessen Lücke ein Element von einem $R_3{}^0$ liegt, während die beiden anderen in Kerben von $R_4{}^1$ liegen.

Der Winkel, unter dem vom Pol aus die Halbdiagonale erscheint, sei β, der Winkel, unter dem ein Element von $R_4{}^1$ erscheint, sei 2α, dann ist

$$3\alpha + \beta = \pi,\quad \sin\frac{s}{2} = \sin s\cdot\sin\alpha$$

$$\sin h = \sqrt{1-\cos s} = \sin s\cdot\sin\beta,$$

also

$$\sqrt{2} = \frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = \frac{\sin 3\alpha}{\sin\alpha} = 3 - 4\cdot\sin^2\alpha,$$

$$\alpha = 39{,}03,$$
$$\beta = 62{,}91.$$

Das System ist vollstarr.

Das zweite System $S_{8b} = P\,2\,R_3{}^3P$ hat sechs quadratische Löcher mit

$$\cos h = \cos k = \sqrt{\cos s} = \frac{1}{\sqrt{3}},\quad s = 70{,}53.$$

Betrachtet man die Mittelpunkte von zwei sich gegenüber liegenden Löchern als Pole, so liegen die Elemente auf 4 Längenkreisen durch die Pole und man hat ein System $R_4{}^0 - R_4{}^0$. Ein solches ist aber labil, da Verdrehung eines $R_4{}^0$ um die Polachse eine Vergrößerung der Elemente ermöglicht und das System in $2\,R_4{}^0$ übergehen läßt.

Ein neues System $S_{8c} = R_4^1 \perp R_4^1$ erhält man, wenn man zwei gleiche R_4^1 mit je einer Lücke senkrecht zueinander so anordnet, daß die beiden mittleren Elemente jedes R_4^1 die Lücken-Elemente des anderen berühren. Dann ist offenbar

$$r + \frac{3 \cdot s}{2} = \pi,$$

also

$$-\cos\frac{3 \cdot s}{2} \cdot \cos\frac{s}{2} = \cos s$$

$$-(\cos s + \cos 2s) = 2 \cdot \cos s$$

$$2 \cdot \cos^2 s + 3 \cdot \cos s - 1 = 0, \quad s = 73{,}70.$$

Das System hat vier dreieckige und vier rechteckige Löcher, deren Mittelpunkte auf dem größten zur Achse, d. h. der Schnittlinie der beiden R_4^1 senkrechten Kreis liegen und deren Halbdiagonalen zu diesem geneigt sind. An jedem Pol liegen vier rechtwinklige Dreiecke mit den Katheten $r_1 \frac{3s}{2}$ und der Hypothenuse $2k$, wo $2k$ die kleinere der Diagonalen ist. Aus

$$\cos\frac{3 \cdot s}{2} \cdot \cos r = \cos 2k$$

und der obigen Gleichung

$$-\cos\frac{3s}{2} \cdot \cos\frac{s}{2} = \cos s = \cos r \cdot \cos\frac{s}{2}$$

folgt

$$\cos 2k = -\cos^2 r = -\cos^2\frac{3 \cdot s}{2}$$

$$\sqrt{2} \cdot \cos k = \sin\frac{3 \cdot s}{2}$$

$$\cos h = \frac{\cos s}{\sin\frac{3s}{2}} \cdot \sqrt{2}.$$

Benutzt man die aus

$$-\cos\frac{3s}{2} \cdot \cos\frac{s}{2} = \cos s$$

folgende Gleichung

$$\sin\frac{3s}{2} \cdot \sin\frac{s}{2} = 2 \cdot \cos s,$$

so wird

$$\sqrt{2} \cdot \cos h = \sin\frac{s}{2}.$$

Ein gleichschenkliges Dreieck mit den Seiten h, h, $\frac{\pi}{2}$ $\left(\frac{\pi}{2}\right.$ ist der Abstand zweier Lochmitten$\left.\right)$, besteht aus zwei rechtwinkligen Dreiecken mit den Katheten $\frac{\pi}{4}$, $\frac{\pi}{2} - \frac{s}{2}$, der Hypothenuse h und liefert unmittelbar die obige Form für $\cos h$.

Schließlich soll noch die Neigung der Diagonale $2h$ gegen den Längenkreis durch den Lochmittelpunkt bestimmt werden. Nennt man den Winkel β, so folgt aus dem Dreieck: Pol, Mittelpunkt eines an diesem liegenden Elementes, Mittelpunkt des Loches, also aus einem Dreieck mit den Seiten $\frac{s}{2}$, h, $\frac{\pi}{2}$ und dem $\frac{s}{2}$ gegenüberliegenden Winkel β

$$\cos\frac{s}{2} = \sin h \cdot \cos\beta.$$

Die Diagonalen $2h$ der auf einem Durchmesser liegenden Löcher bilden den Winkel 2β.

Werte: $s = 73{,}70$, $h = 64{,}91$,
$r = 69{,}47$, $k = 48{,}53$, $\beta = 27{,}92$.

Man kann dieses System auch anders auffassen:

1. als $PR_3^2\,\overline{R}_2^2\,\overline{R}_2^0$, bei dem die Elemente von R_2^2 in den Lücken von R_3^2 liegen,
2. als $PR_4^2\,\overline{R}_3^0$ mit durch ein Element getrennten Lücken in R_4^2, in denen zwei Elemente von R_3^0 liegen,
3. als zwei Rhomben mit den Diagonalen s, $2r$, deren Mittelpunkte an den beiden früheren Polen liegen, und die um $\frac{\pi}{2}$ gegeneinander verdreht sind, so daß die s-Elemente des einen die $2r$-Elemente des anderen berühren.

Diese letztere Auffassung zeigt sofort, daß das System labil ist. Bei Drehung eines Rhombus um die Achse hört die Berührung auf, die Elemente lassen sich vergrößern und das System geht schließlich in $2\,R_4^0$ über.

Ein weiteres System S_{8d} besteht aus einem R_5^0 und einem R_3^1, von dem die End-Elemente 4 Elemente von R_5^0 berühren, während das mittlere Element von R_5^1 sich gegen das nicht beanspruchte letzte Element von R_5^0 stützt. Sind die Polabstände der Mittelpunkte bzw. der Berührungspunkte der Elemente von R_5^0 p bzw. q und die Polabstände der Mittelpunkte der Elemente von R_3^1 p_1, p_2, p_1, wobei p_2 zu dem mittleren Element von R_3^1 gehört, so gelten, Fig. S_{8d}, die Gleichungen

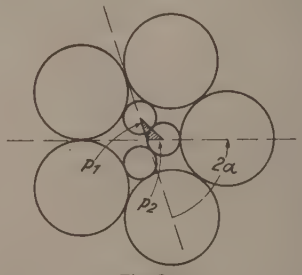


Fig. S_{8d}

$$(1)\quad \sin\frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin\frac{\pi}{5}$$

$$(2)\quad \operatorname{tg}\frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg}\frac{\pi}{5}$$

$$(3)\quad p_1 = q - r$$

(4) $p_2 = p - s$

(5) $\cos s = \cos p_1 \cdot \cos p_2 + \sin p_1 \cdot \sin p_2 \cdot \cos \frac{3 \cdot \pi}{5}$,

aus denen man

$s = 68{,}17, \quad p = 107{,}55, \quad p_1 = 48{,}03,$
$r = 63{,}32, \quad q = 111{,}35, \quad p_2 = 39{,}38$

erhält.

Da nach dem R_5^0 näheren Pole kein Element von R_5^0 verschoben werden kann und nach dem anderen Pole die Elemente durch R_5^1 abgestützt sind, ist das System trotz der kleinen Bedeckung von 0,6872 vollstarr.

Labil ist $S_{8e} = PR_3^3 — R_3^3 P$ mit $s = 60$.

Ein System mit R_5^0, bei dem auf der einen Seite 1 Element, auf der anderen 2 Elemente liegen, ist nicht starr und scheidet deshalb hier aus. Dagegen sind noch die labilen Systeme $(E)\,R_6^0\,(E)$, $R_6^0\,(E)\,(E)$, $R_7^0\,(E)$ und R_8^0 möglich, bei denen die R_6^0, R_7^0, R_8^0 auf einem größten Kreise liegen und deren s-Werte 60, 60, $\frac{360}{7}$, 45 betragen. Da für höhere Elementzahlen immer mehr auftreten und wegen ihrer Selbstverständlichkeit sollen sie künftig nur angedeutet werden.

Systeme mit 9 Elementen.

Von solchen sind aus (3) $S_{9a} = R_3^0\,R_3^3\,R_3^0$ mit $s = 70{,}53$, aus (9) $S_{9b} = R_3^0\,R_6^0$ mit $s = 60$

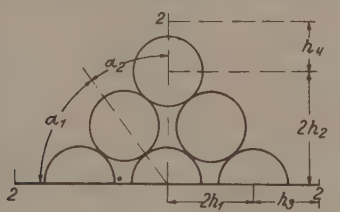


Fig. S_{9c}

und aus (13) $S_{9c} = PR_4^4\,R_4^0$ mit $s = 70{,}07$ bekannt. In S_{9a} läßt sich s noch in anderer Weise bestimmen, da der Schnitt einer Symmetrie-Ebene $2h + 4r = 2$ liefert, was mit $k = \frac{\pi}{3}$ und $\cos r \cdot \cos \frac{s}{2} = \cos s$ die Lösung $\cos s = \frac{1}{3}$ liefert.

Betrachtet man bei S_{9a} nicht den Mittelpunkt eines R_3^0 als Pol, sondern ein Element davon als Polelement, so liegt um dieses ein R_4^1. Die übrigen Elemente bilden einen Rhombus mit den Diagonalen s, $2r$, dessen $2r$-Elemente in der Lücke und in der mittleren Kerbe von R_4^1 liegen, während die s-Elemente die Lücken-Elemente berühren. Die Winkel 2β, 2α, unter denen vom Pol aus $2k$ bzw. die Elemente von R_4^1 erscheinen, ergeben sich aus

$\sin k = \sin s \cdot \sin \beta \qquad \beta + 3\alpha = \pi$
$\sin \frac{s}{2} = \sin s \cdot \sin \alpha \qquad \cos s = \frac{1}{3}$.

Man erhält

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2 \cdot \sqrt{2}}, \quad \alpha = 37{,}76, \quad \beta = 66{,}72.$$

Betrachtet man schließlich ein Element des Innenringes als Pol-Element, so liegt um dieses ein R_4^2 mit 2 gleichen, durch je 2 Elemente getrennten Lücken, die übrigen 4 Elemente bilden einen Rhombus mit den Diagonalen $2k$, $2h$, dessen Elemente in den Lücken bzw. in den Kerben von R_4^2 liegen. Das System hat außer 8 dreieckigen 3 rechteckige Löcher, es ist vollstarr. Bemerkenswert ist, daß die Elemente ebensogroß sind wie die von S_{8b}.

$S_{9b} = R_3^0\,R_6^0$, bei dem die Elemente von R_6^0 auf einem größten Kreis liegen, ist offenbar labil. Labil ist offenbar auch das System, das aus diesem dadurch entsteht, daß man 1 Element von R_3^0 auf die andere Seite von R_6^0 bringt. Für 9 Elemente mit $s = 60$ wird die Bedeckung 0,6029, mit 8 Elementen $s = 60$ und einem Element, das die Elemente von R_6 auf der leeren Seite berührt, $B = 0{,}7860$.

$S_{9c} = PR_4^4\,R_4^0$ hat 1 quadratisches, 4 rechteckige und 4 dreieckige Löcher. Betrachtet man ein Element von R_4^4 als Polelement, so liegt um dieses ein R_3^2 mit gleichen Lücken, in denen 2 Elemente liegen. Die übrigen bilden ein R_3^0, von dessen Elementen 2 ein Element in der Lücke und ein Element des Elementenpaares von R_3^2 berühren, das letzte gegen das Einzelelement von R_3^2 sich stützt. Auf einem Längenkreis durch den Berührungspunkt des Elementenpaares erhält man

(1) $2 \cdot s + 2 \cdot r + 2 \cdot q = 2 \cdot \pi$
(2) $\operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{4}$

und damit die frühere Gleichung für s. Für ein Urteil über die Art der Starrheit ist eine andere Zusammenfassung der Elemente geeigneter. Bei ihr nimmt man 1 Element von R_4^0 als Polelement. Um dieses liegt ein R_4^2 mit ungleichen Lücken, in denen zwei Elemente eines Rhombus liegen, während von den anderen je 1 die in den Lücken von R_4^2 liegenden Elemente und 1 Lückenelement berührt.

Da bei der Auffassung von S_{9a} als $PR_4^2\,Rh$ die Lücken in R_4^2 gleich waren, entsteht die Frage, ob man die ungleichen Lücken von S_{9c} stetig in gleiche überführen kann. Das ist tatsächlich der Fall. Obwohl nämlich bei Verkleinerung der großen und entsprechender Vergrößerung der kleinen Lücke das Element in der größeren sich rascher heraushebt, als das andere in die kleinere herabsinkt und damit der Abstand der beiden kleiner wird, können die beiden anderen durch ihre Querbewegung sich den Kerben von R_4^2 nähern und schließlich sie berühren.

Dabei gehen von den 4 rechteckigen Löchern 2 in 4 dreieckige über und die übrigen 2 sowie das quadratische erhalten gleiche Größe. Ein strenger Beweis für den labilen Charakter des Systems ist damit aber nicht gegeben.

Ein solcher kann am einfachsten direkt an $PR_4^4\,R_4^0$ geführt werden. Verkleinert man 2 sich gegenüberliegende Löcher und läßt die 4 Lochmitten auf den 2 zueinander senkrechten Längenkreisen, so fallen von dem aus R_4^0 entstehenden Rhombus 2 Elemente stärker in die vergrößerten Löcher, als die beiden anderen in den verkleinerten steigen. Die Elemente von *Rh* und damit alle übrigen lassen sich vergrößern. Mit dem Übergang von 2 rechteckigen Löchern in 4 dreieckige erhält man S_{9a}. Das System $PR_4^4\,R_4^0$ ist also labil. Der stetige Übergang und damit die Labilität läßt sich auch durch Formeln beweisen.

Aus Fig. S_{9ac} folgt

(1) $2h_1 + h_3 = \pi$, $2h_2 + h_4 = \pi$

(2) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\alpha_1$, $\operatorname{tg} h_2 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\alpha_2$

(3) $\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{\pi}{2}$ (4) $\cos h_3 \cdot \cos h_4 = \cos s$,

also

$$\cos 2h_1 \cdot \cos 2h_2 = \cos s$$

$$\cos s = \frac{1 - \operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2\alpha_1}{1 + \operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2\alpha_1} \cdot \frac{1 - \operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2\alpha_2}{1 + \operatorname{tg}^2 s \cdot \cos^2\alpha_2} = \frac{4(1 - \operatorname{tg}^2 s) + \operatorname{tg}^4 s \cdot \sin^2 2\alpha_1}{4(1 + \operatorname{tg}^2 s) + \operatorname{tg}^4 s \cdot \sin^2 2\alpha_1},$$

also

$$\operatorname{tg}^2\frac{s}{2} = \frac{4 \cdot \operatorname{tg}^2 s}{4 + \operatorname{tg}^4 s \cdot \sin^2 2\alpha_1}.$$

Setzt man darin

$$\operatorname{tg}\frac{s}{2} = \frac{\operatorname{tg} s \cdot \cos s}{1 + \cos s},$$

so wird

$$\frac{4(1 + \cos s)^2}{\cos^2 s} = 4 + \operatorname{tg}^4 s \cdot \sin^2 2\alpha_1$$

oder schließlich

$$\frac{4(1 + 2 \cdot \cos s)}{\cos^2 s \cdot \operatorname{tg}^4 s} = \sin^2 2\alpha_1.$$

Den kleinsten Wert von s erhält man für $\alpha_1 = \alpha_2$ also $\alpha_1 = \frac{\pi}{4}$. Die Gleichung muß dann nur eine andere Form von der in (13), nämlich $\cos^2 s + 1 = 4 \cdot \cos\frac{s}{2} \cdot \cos s$ sein, was tatsächlich der Fall ist. Den größten Wert erhält s, falls die α_1 entsprechenden Lücken verschwinden, also für α_1 die Beziehung

$$\sin\frac{s}{2} = \sin s \cdot \sin\alpha_1$$

gilt. Man erhält damit

$$\cos s = \frac{1}{3},$$

den Wert für S_{9a}.

S_{9d} ist $(E)\,R_5^0\,R_3^1$. Da für das vollstarre System $R_5^0\,R_3^1$ $s = 68{,}17$ und der Polabstand $180 - 107{,}55 = 72{,}45$ war, hat noch 1 Element mit Spiel Platz, was durch die Klammern um E angedeutet sein soll. Das System ist teilstarr, seine Bedeckung ist 0,7731. Ein festgelegtes Element an Stelle von (E) würde den Durchmesser 76,73 haben und mit ihm die Bedeckung auf 0,7951 steigen.

S_{9e} ist $R_2^0\,R_5^1\,R_2^0$, bei dem R_5^1 auf einem größten Kreis liegt, auf dessen beiden Seiten sich je ein R_2^0 befindet. Ein Element der R_2^0 berührt die Lücke, das andere 2 nicht an der Lücke liegende Elemente von R_5^1 (Fig. S_{9e}). Man hat

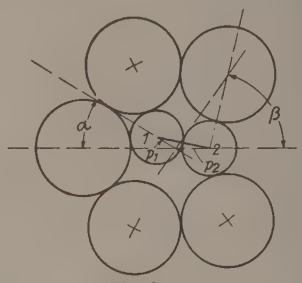


Fig. S_{9e}

(1) $\beta = \pi - 2 \cdot s$ (2) $\alpha = \frac{s}{2}$

(3) $p_1 = \frac{\pi}{2} - r$ (4) $\cos s = \sin p_2 \cdot \cos\beta$

(5) $\cos s = \sin p_1 \cdot \cos\alpha$

(6) $\cos s = \cos p_1 \cdot \cos p_2 - \sin p_1 \cdot \sin p_2 \cdot \cos\alpha$

und daraus

$$\cos s = \sin r \cdot \cos p_2 - \sin p_2 \cdot \cos s$$

$$\cos^2 s \cdot \frac{1 + \sin p_2}{1 - \sin p_2} = \sin^2 r = 1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2\frac{s}{2}}.$$

Darin aus (4)

$$\sin p_2 = \frac{\cos s}{\cos\beta} = -\frac{\cos s}{\cos 2s}$$

ersetzt, erhält man

$$-\frac{\cos s - \cos 2 \cdot s}{\cos s + \cos 2 \cdot s} = -\operatorname{tg}\frac{s}{2} \cdot \operatorname{tg}\frac{3 \cdot s}{2} = \frac{\sin\frac{s}{2} \cdot \sin\frac{3 \cdot s}{2}}{\cos^2 s \cdot \cos^2\frac{s}{2}},$$

also

$$-\cos\frac{s}{2} \cdot \cos\frac{3 \cdot s}{2} = \cos^2 s \cdot \cos^2\frac{s}{2}$$

$$\frac{-\cos\frac{3 \cdot s}{2}}{\cos\frac{s}{2}} = 3 - 4 \cdot \cos^2\frac{s}{2} = 1 - 2 \cdot \cos s = \cos^2 s$$

$$\cos s = \sqrt{2} - 1,$$

$$s = 65{,}53 \qquad r = 60{,}49$$

$$p_1 = 29{,}51 \qquad p_2 = 50{,}91$$

$$\alpha = 32{,}77 \qquad \beta = 48{,}94.$$

Die nicht in der Lücke liegenden Elemente der R_2 können offenbar 4 verschiedene Lagen einnehmen. Diese entsprechen aber nur 3 Anordnungen. Labil ist das System, weil in jedem Fall ein Element aus dem R_5^1 verschoben werden kann.

S_{9f} ergibt sich, wenn man die Ebenen von zwei R_5^1 senkrecht zueinander so anordnet, daß das mittlere Element beider den beiden R_5^1 gemeinschaftlich ist. Bei ihm liegen, wenn man das gemeinschaftliche Element als Polelement betrachtet, die Mittelpunkte von je 2 der übrigen 8 Elemente auf dem gleichen Längenkreis; außer 4 fünfeckigen Löchern hat es ein quadratisches Loch, dessen Halbdiagonalen $h = k = \pi - 2s$ sind, also ist $\cos h \cdot \cos k = \cos^2 2s = \cos s$ und $s = 65{,}19$. Der labile Charakter ist offensichtlich.

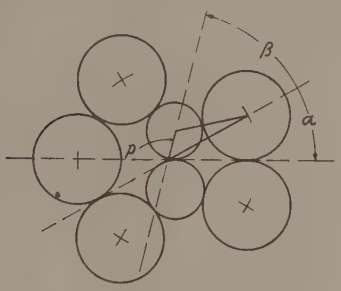


Fig. S_{9g}

S_{9g} ist $R_2^0 R_5^2 R_2^0$ mit gleichen, durch zwei Elemente getrennten Lücken in R_5^2, in denen die Elemente der R_2^0 liegen (Fig. S_{9g}). Aus

$$\alpha = \frac{s}{2}, \quad 2\beta + 3\alpha = \pi,$$

also

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \frac{3 \cdot s}{4}$$

$$\cos s = \sin p \cdot \cos \beta = \sin p \cdot \sin \frac{3 \cdot s}{4}$$

und

$$\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin (\alpha + \beta) = \sin p \cdot \cos \frac{s}{4},$$

folgt

$$\cos s = 2 \cdot \sin \frac{s}{4} \cdot \sin \frac{3 \cdot s}{4} = \cos \frac{s}{2} - \cos s,$$

also

$$8 \cdot \cos^2 s = 1 + \cos s$$

und $s = 65{,}06$, $p = 34{,}07$.

S_{9h} erhält man durch Einpassung eines Rhombus in ein R_5^0. Von dem Rhombus muß ein Element in einer Kerbe von R_5^0 liegen, die beiden benachbarten Elemente des Rhombus müssen die Nachbarelemente der Kerbenelemente berühren. Ist p der Abstand der Mittelpunkte der Elemente von R_5^0 von dem auf der Rhombusseite liegenden Pol, q der Abstand der Berührungspunkte von R_5^0, so folgt aus der Fig. S_{9h}

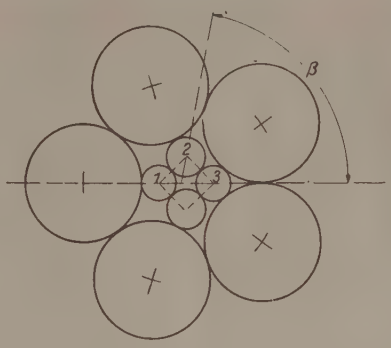


Fig. S_{9h}

(1) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{5}$ (2) $\operatorname{tg} \frac{s}{2} = \sin q \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{5}$

(3) $p_1 + s = p$ (4) $p_3 + r = q$

(5) $\cos s = \cos p_1 \cdot \cos p_2 - \sin p_1 \cdot \sin p_2 \cdot \cos \beta$

(6) $\cos s = \cos p_3 \cdot \cos p_2 + \sin p_3 \cdot \sin p_2 \cdot \cos \beta$

(7) $\cos s = \cos p \cdot \cos p_2 + \sin p \cdot \sin p_2 \cdot \cos \left(\frac{3\pi}{5} - \beta\right)$.

Aus (5) und (6) folgen, wenn man zur Abkürzung

$$\frac{p_2 + p_1}{2} = \sigma, \quad \frac{p_2 - p_1}{2} = \delta$$

setzt

$$\cos s \frac{\cos \delta}{\cos \sigma} = \cos p_2, \quad \operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} p_2 \cdot \cos \beta,$$

$s = 65{,}917$	$p_3 = 55{,}919$
$p = 112{,}250$	$p_1 = 46{,}333$
$q = 116{,}820$	$p_2 = 49{,}614$
$r = 60{,}901$	$\beta = 86{,}125$

Da alle Elemente von R_5^0 durch Elemente des Rhombus abgestützt sind und nach dem anderen, näheren Pol zu nicht verschoben werden können, ist das System vollstarr.

Labil ist $S_{9l} = R_3^0 - R_3^3 - R_3^0$ mit $s = 56{,}73$ sowie $S_{9k} = R_3^0 R_3^3 - R_3^0$ mit $s = 63{,}434$, also dem Werte von $P\,2\,R_5^0 P$.

Außer diesen sind offenbar noch die labilen $S_9(E)\,R_6^0\,R_2^0$, $(E)\,R_6^0\,2\,(E)$, $(E)\,R_7^0\,(E)$ usw. möglich.

Systeme mit 10 Elementen.

Von S_{10} sind aus

14) $S_{10a} = P R_3^3 R_3^3 R_3^0$ mit $s = 66{,}10$
17) $S_{10b} = P\,2\,R_4^4 P$ mit $s = 65{,}54$
2) $S_{10c} = 2\,R_5^0$ mit $s = 63{,}43$

bekannt.

$P\,3\,R_3$ ist vollstarr.

Eine andere Zusammenfassung seiner Elemente geht von einer der 3 Symmetrie-Ebenen durch die Achse aus. Auf ihr liegen ein Elementenpaar und, durch ungleiche Lücken getrennt, die 2 r-Elemente eines Rhombus. Auf beiden Seiten der Symmetrie-Ebene liegt je ein R_3^1,

von dem ein Endelement das s-Element des Rhombus bildet, das andere in der größeren und das Mittelelement in der kleineren Lücke liegt.

Mit dieser Zusammenfassung vergleicht man $S_{10b} = P\,2\,R_4^4\,P$, das 4 Symmetrie-Ebenen durch die P hat. Auf jeder liegt ein R_4^2 mit 2 gleichen, durch ein Element getrennten Lücken. Auf jeder Seite liegt ein R_3^1, von dem die beiden Endelemente in den Lücken von R_4^2 liegen und das dritte sich auf das mittlere Element der Dreiergruppe von R_4^2 stützt. Nun läßt sich zeigen, daß $P\,2\,R_4^4\,P$ stetig in S_{10a} übergeführt werden kann, $P\,2\,R_4^4\,P$ also labil ist.

Verkleinert man eine der Lücken eines R_4^4 und vergrößert um den gleichen Betrag die gegenüber liegende, während die beiden anderen ihre Größe beibehalten, so bleibt von den 4 Symmetrie-Ebenen nur eine. Beim Verschwinden der Lücke von R_4^4 geht das die Lücke bildende Rh in ein solches mit s, $2\,r$ über, wo die $2\,r$-Elemente in der Symmetrie-Ebene liegen und das R_3^1 auf jeder Seite in das von S_{10a}. Dabei bildet sich auf der Symmetrie-Ebene eine neue Lücke am Ende eines $2\,r$-Elementes und S_{10b} geht unter Elementenvergrößerung in S_{10a} über.

Bezüglich des vollstarren Systems $2\,R_5^0$ sind Bemerkungen nicht notwendig.

Das teilstarre $S_{10d} = (E)\,R_5^0\,Rh$ ergibt sich aus S_{9h}, nämlich $R_5^0\,Rh$ mit $s = 65{,}918$, $p = 112{,}280$, da auf der nicht vom Rhombus besetzten Seite von R_5^0 ein Element mit Spielraum Platz hat. Der Spielraum beträgt 3,67; ein Element mit $s = 69{,}50$ würde das System vollstarr machen.

Ein labiles $S_{10e} = (E)\,R_6^0\,R_3^0$ mit $s = 60$ ergibt sich aus dem labilen $S_{9b} = R_6^0\,R_3^0$ durch Hinzufügung eines Elementes auf der nicht besetzten Seite von R_6^0.

S_{10f} ist ein System, das sich aus $P\,2\,R_5^0\,P$ durch Weglassung von 2 Elementen ergibt. Von solchen war oben $2\,R_5$ erwähnt, bei dem die weggelassenen Elemente an den Enden eines Durchmessers lagen. Soll die Starrheit nicht verloren gehen, so kann man offenbar nicht zwei beliebige Elemente entfernen, sondern nur solche, die sich nicht berühren, mit anderen Worten nur solche, die wenigstens durch einen Ring getrennt sind und dies liefert ein neues vollstarres System.

Labile Systeme sind:

$S_{10g} = R_5^0 - R_5^0$ mit 60,90
$S_{10h} = PR_3^3\,R_3^3 - R_3^0$ mit 62,060
$S_{10i} = PR_3^3 - R_3^3\,R_3^0$ mit 55,828
$S_{10k} = PR_3^3 - R_3^3 - R_3^0$ mit 50,22.

Weitere labile Systeme sind $2\,(E)\,R_6^0\,2\,(E)$, $(E)\,R_7\,2\,(E)$, $3\,(E)\,R_7^0$ usw.

Systeme mit 11 Elementen.

Von den S_{11} ist das vollstarre $S_{11a} = P\,2\,R_5$ bekannt, das aus $P\,2\,R_5^0\,P$ durch Weglassung eines Elementes entsteht, mit $s = 63{,}43$. Ein S_{11b} ist $P\,3\,R_3\,P$. Nach der Bemerkung unter (18) ist ein System dieser Formel, bei dem die Elemente des zweiten R_3 in den Lücken des ersten und dritten liegen, nicht möglich, da die Elemente des ersten und dritten ineinander eindringen würden. Um dies zu vermeiden und in eine Berührung zu verwandeln, verdreht man den ersten und dritten R_3 gegen einander. Bleibt der zweite R_3 auf dem Äquator, so läßt sich eine Berührung jedes seiner Elemente mit je einem des ersten und dritten R_3 so erzielen, daß die Mittelpunkte dieser 3 Elemente auf einem größten, zum Äquator geneigten Kreis liegen. Die Berührungspunkte der Elemente des ersten und dritten R_3 liegen aus Symmetriegründen auf dem Äquator und in den Lückenmitten seiner Elemente. Nimmt man drei Längenkreise in einem Äquatorbereich von $\frac{\pi}{3}$, nämlich den ersten durch einen Berührungspunkt auf dem Äquator, den zweiten durch den Mittelpunkt eines Elements des ersten R_3 und den dritten durch den Mittelpunkt eines Elements auf dem Äquator und nennt die Längenunterschiede α_1, α_2, so ist gemäß Fig. S_{11b}

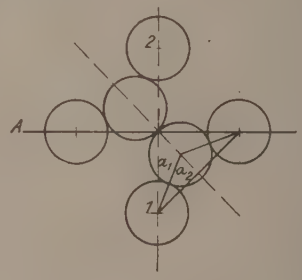


Fig. S_{11b}

$$(1)\quad \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{\pi}{3} \qquad (2)\quad \cos\frac{s}{2} = \sin s \cdot \cos\alpha_1$$

$$(3)\quad \cos s = \sin s \cdot \cos\alpha_2.$$

Aus der Identität

$$\cos^2\alpha_1 + \cos^2\alpha_2 - 2\cdot\cos\alpha_1\cdot\cos\alpha_2\cdot\cos(\alpha_1+\alpha_2) = \sin^2(\alpha_1+\alpha_2)$$

folgt

$$\cos^2\frac{s}{2} + \cos^2 s - \cos\frac{s}{2}\cdot\cos s = \frac{3}{4}\cdot\sin^2 s$$

oder

$$2\cdot\cos\frac{s}{2} = \cos s + \sqrt{-3\cdot\cos 2\cdot s},$$

also $s = 60{,}24$, $\alpha_1 = 4{,}876$, $\alpha_2 = 55{,}12$.

Da die Äquatorelemente auf der kürzesten Verbindungslinie zweier berührender Elemente liegen, ist das System starr, aber labil. Von ihm

gibt es zwei Arten. Entweder liegen gewisse Größen wie die eben erwähnten 3 Verbindungslinien von je einem Element des ersten, zweiten und dritten R_3 und die längsten Durchmesser der fünfeckigen Löcher gegen die Längenkreise nach der einen oder sie liegen nach der anderen Seite geneigt. Wir wollen dies kurz Rechts- und Linksdrall nennen.

S_{11c} (Fig. S_{11c}) erhält man, wenn man die Elemente des zweiten R_3 in die Lücken des ersten, die Elemente des dritten R_3 in 3 der 6 von den beiden ersten R_3 gebildeten Kerben legt. Die Abstände der Elemente des zweiten Ringes von Pol und Gegenpol seien $2h_1$, $2h_2$. Offenbar gibt

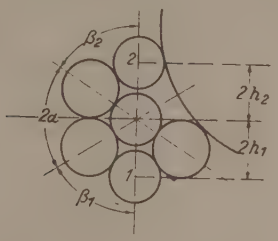


Fig. S_{11c}

es 3 Elementen-Tripel mit sich berührenden Elementen. Vom Mittelpunkt eines zum zweiten Ring gehörigen Elementes aus gesehen seien die Winkel zwischen dem Polelement und dem Element des ersten $R_3\beta_1$, zwischen diesem Element und dem Element des dritten Ringes 2α und zwischen dem letzteren und dem Gegenpol β_2, dann gelten

(1) $\beta_1 = \frac{\pi}{3}$ (2) $\frac{\pi}{3} + 2\alpha + \beta_2 = \pi$

(3) $2h_1 + 2h_2 = \varkappa$ (4) $\sin\frac{s}{2} = \sin s \cdot \sin\alpha$

(5) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\frac{\pi}{3}$ (6) $\operatorname{tg} h_2 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\beta_2$.

Aus ihnen ohne (4) erhält man

$$1 = \operatorname{tg}^2 s \cdot \cos\frac{\pi}{3} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{3} - 2\alpha\right),$$

aus (4)

$$\operatorname{tg}^2 s = \frac{1 - 2\cdot\cos 2\alpha}{\cos^2 2\alpha}$$

und aus beiden

$$4\cdot\cos^2 2\alpha = (1 - 2\cdot\cos 2\alpha)\{-\cos 2\alpha + \sqrt{3}\cdot\sin 2\alpha\},$$

$$1 = \sqrt{3}\cdot\operatorname{tg} 2\alpha \cdot \frac{1 - 2\cdot\cos 2\alpha}{1 + 2\cdot\cos 2\alpha} =$$

$$= \sqrt{3}\cdot\operatorname{tg} 2\alpha \cdot \operatorname{tg}\left(\alpha - \frac{\pi}{6}\right)\cdot\operatorname{tg}\left(\alpha + \frac{\pi}{6}\right)$$

oder in anderer Form

$$2\cdot\cos 2\alpha = \frac{\operatorname{tg} 2\alpha - \operatorname{tg}\frac{\pi}{6}}{\operatorname{tg} 2\alpha + \operatorname{tg}\frac{\pi}{6}} = \frac{\sin\left(2\alpha - \frac{\pi}{6}\right)}{\sin\left(2\alpha + \frac{\pi}{6}\right)}.$$

Man erhält $s = 60{,}29$,

$\alpha = 35{,}32$ $h_1 = 41{,}23$ $\varepsilon = \frac{\pi}{3} - \beta_2 = 10{,}65$

$\beta_2 = 49{,}35$ $h_2 = 48{,}77$ $\delta = 9{,}35$

Das System ist vollstarr.

Als Maß für die Abweichung von der labilen Lage kann man für ein zwei Elemente berührendes Element die Größe der beiden gleichen Winkel des Mittelpunkts-Dreiecks betrachten, da bei ihrem Verschwinden Labilität eintritt. In der oberen Tabelle ist ε der Winkel im Dreieck: Mittelpunkt des Gegenpols und je eines Elementes des dritten und ersten R_3. An Stelle von ε könnte man auch das Lot δ auf die Basis betrachten,

$$\cos\delta \cdot \cos\frac{\pi - s}{2} = \cos s.$$

Auch dieses System kann in zwei verschiedenen Arten, mit Rechts- oder Linksdrall auftreten, es hat je 3 fünf-, vier- und dreieckige Löcher.

S_{11d} ist $P\,2\,R_4^4\,R_2^0$ mit gleichmäßig verteilten Elementen auf den beiden R_4^4. Das System hat zwei durch die Mittelpunkte der Elemente des ersten R_4^4 gehende Symmetrie-Ebenen; in einer Winkelhalbierenden dieser wählen wir den ersten Längenkreis, der zweite liege in der Symmetrie-Ebene durch die Mittelpunkte von R_2^0, der dritte in der anderen Symmetrie-Ebene. Man erhält (Fig. wie S_{11e}):

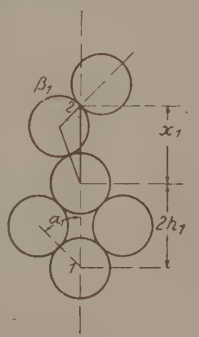


Fig. S_{11d}

(1) $2\cdot h_1 + x_1 = \pi$ (2) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cdot \cos\frac{\pi}{4}$

(3) $\cos s = \cos\frac{s}{2}\cdot\cos x_1 + \sin\frac{s}{2}\cdot\sin x_1\cdot\cos\frac{\pi}{4}$.

Daraus ergibt sich

$$\cos s\,(2 + \operatorname{tg}^2 s) + \cos\frac{s}{2}\,(2 - \operatorname{tg}^2 s) = 2\cdot\sin\frac{s}{2}\cdot\operatorname{tg} s$$

$$= \frac{2\cos\frac{s}{2}\,(1 - \cos s)}{\cos s}$$

$$\cos s\,(2 + \operatorname{tg}^2 s) + \cos\frac{s}{2}\left(4 - \operatorname{tg}^2 s - \frac{2}{\cos s}\right) = 0$$

oder

$$\cos s\,(\cos^2 s + 1) + \cos\frac{s}{2}\,(5\cdot\cos^2 s - 1 - 2\cdot\cos s) = 0$$

Auf dem zweiten Längenkreis liegt die Diagonale $2h_2$ eines Rhombus, die sich aus

$$2h_2 + \frac{3\cdot s}{2} = \pi$$

ergibt. Man findet

$s = 59{,}61$ $h_1 = 50{,}33$ $h_2 = 45{,}29$

$r = 54{,}33$ $k_1 = 37{,}59$ $k_2 = 44{,}02$

Das System hat 6 viereckige und 2 fünfeckige Löcher. Der Durchmesser der letzteren auf dem Längenkreis ist $\pi - \frac{3 \cdot s}{2}$ also gleich $2 h_2$.

Die Labilität des Systems zeigt sich, wenn man zwei sich gegenüberliegende Lücken des ersten R_4 vergrößert und die beiden anderen entsprechend verkleinert. Dann fallen die Elemente des zweiten R_4 rascher in den vergrößerten, als sie in den verkleinerten Lücken steigen und alle Elemente lassen sich vergrößern. Schließlich sind 2 Lücken des ersten R_4 verschwunden und 2 gleich vergrößerte vorhanden. Damit ist der zweite R_4 in zwei R_2^2 verwandelt. Bei dem damit entstandenen S_{11e}, also $PR_4^2\, R_2^2\, R_2^2\, R_2^0$ liegen die Elemente des ersten R_2^2 in den Lücken, die des zweiten in den Kerben von R_4^2. Für die Bestimmung von s benutze man zwei Längenkreise, von denen der erste durch die Lückenmitten, der zweite durch die Berührungspunkte der beiden Elementenpaare von R_4^2 geht.

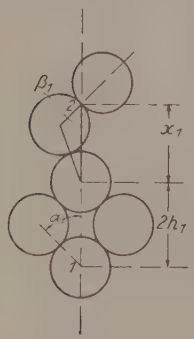


Fig. S_{11e}

Aus der Fig. S_{11e} erhält man

(1) $2 h_1 + x_1 = \pi$ (2) $\operatorname{tg} h_1 = \operatorname{tg} s \cos \alpha_1$

(3) $\sin \frac{s}{2} = \sin s \cdot \sin \alpha$ (4) $\alpha_1 + \alpha = \frac{\pi}{2}$

(5) $2 r + x_2 = \pi$

(6) $\cos s = \cos \frac{s}{2} \cdot \cos x_1 + \sin \frac{s}{2} \cdot \sin x_1 \cdot \cos \beta_1$

(7) $\cos s = \cos \frac{s}{2} \cdot \cos x_2 + \sin \frac{s}{2} \cdot \sin x_2 \cdot \cos \beta_2$

(8) $\beta_1 + \beta_2 = \frac{\pi}{2}$.

Aus (1), (2), (3), (4) folgt

$$\operatorname{tg} \frac{x_1}{2} = \frac{\cos s}{\sin \frac{s}{2}},$$

aus (5)

$$\sin \frac{x_2}{2} = \frac{\cos s}{\cos \frac{s}{2}}.$$

Letztere mit (5), (6), (7) kombiniert, liefern:

$s = 60{,}64$	$x_1 = 88{,}31$	$h_1 = 45{,}85$
$r = 55{,}39$	$x_2 = 69{,}21$	$k_1 = 45{,}26$
$\alpha = 35{,}40$	$\beta_1 = 22{,}90$	$h_2 = 46{,}39$
$\alpha_1 = 54{,}60$	$\beta_2 = 67{,}07$	$k_2 = 44{,}70$

h_2 und k_2 sind die Halbdiagonalen der beiden Rhomben, die nicht zwei, sondern nur ein Element von R_4^2 enthalten. Außer diesen enthalten sie ein in einer Lücke, ein in einer Kerbe von R_4^2 liegendes Element und eins von R_2^0. h_2 und k_2 ergeben sich aus

$$\cos x_1 \cdot \cos x_2 = \cos 2 k_2$$

und

$$\cos h_2 \cdot \cos k_2 = \cos s.$$

Das System hat 4 dreieckige, 4 viereckige und 2 fünfeckige Löcher.

Wegen der zwei möglichen Lagen von R_2^0 gibt es auch bei diesem System zwei durch den Drallsinn verschiedene Arten. Bei der einen liegt, von einem Element des zweiten R_2^2 aus gesehen, das viereckige Loch links, das fünfeckige rechts, bei der anderen umgekehrt. Auch dieses System ist labil.

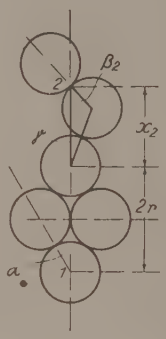


Fig. S'_{11e}

Die Anschauung läßt sogar Unsicherheit über die Starrheit aufkommen. Es gibt nämlich in dem System zwei Folgen von je 3 Elementen, die nahezu auf einem größten Kreis liegen (Fig. S'_{11e}).

Von den 3 Elementen jeder Folge gehört das eine zu R_4^2, das mittlere liegt in einer Kerbe von R_4^2 und das letzte ist ein Element von R_2^0. Das zweite grenzt an ein viereckiges und ein fünfeckiges Loch. Bilden die Verbindungslinien des ersten zum zweiten mit der des zweiten zum dritten auf der Seite des fünfeckigen Loches einen Winkel < 180, so ist Starrheit vorhanden, da das zweite Element dann in die Kerbe gepreßt wird. Im anderen Falle würde das zweite Element der Folge in das fünfeckige Loch wandern können. Zur Entscheidung legt man durch die Mitte des zweiten Elementes einen Längenkreis und untersucht die Lage der Verbindungslinien zur Mitte des ersten und dritten. Der Winkel zwischen dem Längenkreis und der Verbindungslinie von 1 und 2 ist α, der mit der Verbindungslinie von 2 und 3 (γ) ergibt sich aus einem Dreieck mit den Seiten x_2, $\frac{s}{2}$, s und den $\frac{s}{2}$, s gegenüberliegenden Winkeln γ, β_2 aus

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \beta_2} = \frac{\sin \frac{s}{2}}{\sin s} = \sin \alpha.$$

Da $\gamma < \alpha$, also $180 - \alpha + \gamma < 180$, ist das System starr. γ ist 32,24.

Das System ist, wie schon oben gesagt, labil. Durch Verkleinerung der einen und Vergrößerung der anderen Lücke von R_4^2 läßt es sich stetig unter Elementarvergrößerung in das vollstarre $P\,2\,R_5^0$ überführen.

Als S_{11f} betrachten wir $PR_2^2\, R_4^2\, Rh$. Auf jeder Lücke von R_2^2 liegt ein Elementenpaar

von R_4^2, auf den Kerben dieser und den Scheiteln der Elemente von R_2^2 die Elemente eines Rhombus. Die Elemente auf den Scheiteln zusammen mit P und R_2^2 geben ein auf einem größten Kreis liegendes R_5^1, in dessen Lücke auf jeder Seite ein Element eines R_3^0 liegt, dessen andere Elemente ein Elementenpaar von R_4^2 sind. Aus einem Schnitt durch R_5^1 und einem dazu senkrechten Schnitt (Fig. S_{11f}) erhält man

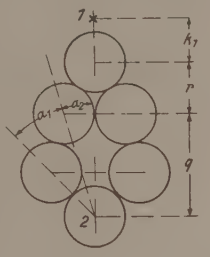


Fig. S_{11f}

(1) $h_1 + 2 \cdot s = \pi$ (2) $k_1 + r + q = \pi$,

worin q den Polabstand der Berührungspunkte der Elementenpaare von R_4^2 bedeutet. Ferner ist

(3) $\cos p = \cos q \cdot \cos \frac{s}{2}$

(4) $\cos s = \cos s \cdot \cos p + \sin s \cdot \sin p \cdot \cos \alpha_1$

(5) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \alpha_2$ (6) $\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{\pi}{2}$.

Aus (1), (2) folgt

$$\cos 2s \cdot \cos (r + q) = \cos s,$$

aus (3), (4), (5), (6)

$$\cos s \left(1 - \cos q \cdot \cos \frac{s}{2}\right) = \sin \frac{s}{2} \cdot \sin s$$

oder

$$1 - \cos q = \frac{\cos \frac{s}{2} - \cos s}{\cos \frac{s}{2} \cdot \cos s}.$$

Aus der Identität

$$\cos^2 (q + r) + \cos^2 r - 2 \cdot \cos (q + r) \cdot \cos r \cdot \cos q = \sin^2 q$$

erhält man, kombiniert mit

$$\cos (q + r) \cdot \cos 2 \cdot s = \cos s, \qquad \cos r \cdot \cos \frac{s}{2} = \cos s$$

$$\cos^2 \frac{s}{2} + \cos^2 2s - 2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos 2s + 2 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot$$

$$\cdot \cos 2s (1 - \cos q) = (1 - \cos^2 q) \frac{\cos^2 2s \cdot \cos^2 \frac{s}{2}}{\cos^2 s}.$$

Aus

$$1 - \cos q = \frac{\cos \frac{s}{2} - \cos s}{\cos \frac{s}{2} \cdot \cos s},$$

also

$$1 + \cos q = \frac{\cos \frac{3 \cdot s}{2} + \cos s}{\cos \frac{s}{2} \cdot \cos s}$$

wird

$$\cos^2 \frac{s}{2} \cdot \cos^2 s (1 - \cos^2 q) =$$

$$= \cos \frac{s}{2} \cdot \cos \frac{3s}{2} + \cos s \left(\cos \frac{s}{2} - \cos \frac{3s}{2}\right) - \cos^2 s$$

$$= \frac{\cos s + \cos 2s}{2} + \cos s \left(\cos \frac{s}{2} - \cos \frac{3s}{2}\right) - \cos^2 s$$

$$= \frac{\cos s - 1}{2} + 2 \cdot \cos s \cdot \sin \frac{s}{2} \cdot \sin s$$

$$= \frac{1 - \cos s}{2} \left(4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s - 1\right).$$

Die obige Gleichung kann man damit verwandeln in

$$(1 - \cos 2s)^2 - \sin^2 \frac{s}{2} \frac{4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos 2s}{\cos s} \cdot \sin^2 \frac{s}{2} =$$

$$= \sin^2 \frac{s}{2} \left(4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s - 1\right) \frac{\cos^2 2s}{\cos 4s}$$

oder mit Abspaltung von $\sin^2 \frac{s}{2}$ in

$$16 \cdot \sin^2 s \cdot \cos^2 \frac{s}{2} - 1 + \frac{4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos 2s}{\cos s} =$$

$$= \left(4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s - 1\right) \frac{\cos^2 2s}{\cos 4s}.$$

Setzt man

$$\frac{\cos^2 2s}{\cos^4 s} = (1 - \operatorname{tg}^2 s)^2 = 1 - \operatorname{tg}^2 s (2 - \operatorname{tg}^2 s),$$

so geht sie über in

$$16 \cdot \sin^2 s \cdot \cos^2 \frac{s}{2} - 4 \cdot \frac{\sin^2 s \cdot \cos \frac{s}{2}}{\cos s} =$$

$$= -\operatorname{tg}^2 s (2 - \operatorname{tg}^2 s) \left(4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s - 1\right)$$

$$16 \cdot \cos^2 s \cdot \cos^2 \frac{s}{2} - 4 \cdot \cos s \cdot \cos \frac{s}{2} =$$

$$= -(2 - \operatorname{tg}^2 s) \left(4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s - 1\right)$$

oder schließlich nach Abspaltung von

$$4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s - 1$$

in

$$4 \cdot \cos \frac{s}{2} \cdot \cos s = \operatorname{tg}^2 s - 2.$$

Man erhält

$s = 62{,}20$ $p = 88{,}84$ $h_1 = 55{,}60$
$r = 57{,}00$ $q = 88{,}65$ $k_1 = 34{,}36$

Die Labilität ist aus der Verschiebbarkeit des Polelementes klar. Die Vergrößerung der Elemente läßt das System in $P\,2\,R_5^0$ übergehen. Das System hat 2 dreieckige, 5 viereckige und 2 fünfeckige Löcher. Labil sind ferner die Systeme:

$S_{11g} = PR_5^5 - R_5^0$ mit $s = 60{,}50$
$S_{11h} = PR_3^3 R_3^3 - R_3^0 P$ mit $s = 54{,}74$
$S_{11k} = PR_3^3 - R_3^3 - R_3^3 P$ mit $s = 45$.

Weitere labile Systeme sind $2(E)\,R_6^0\,R_3^0$, $2(E)\,R_7^0\,2(E)$ usw.

Systeme mit 12 Elementen.

Von S_{12} sind aus (17) $P\,2\,R_5\,P$, aus (4) $4\,R_3$, beide mit $s = 63{,}43$, aus (3) $3\,R_4$, aus (6) $R_3\,R_6R_3$, beide mit $s = 60$, und aus (2) $2\,R_6$ mit $s = 54{,}74$ bekannt. Die beiden ersten sind identisch, die beiden folgenden ebenfalls, so daß nur 3 verschiedene Systeme S_{12a}, S_{12b}, S_{12c} bleiben. S_{12b} läßt sich auch als $PR_4^2\,R_2^2\,R_4^2\,P$ mit gleichen Lücken in den R_4^2 betrachten, in denen die Elemente von R_2^2 liegen. Aus dieser Zusammenfassung kann man, ähnlich wie früher, auf die Labilität des Systems schließen. Einfacher und streng folgt diese jedoch aus $3\,R_4$ oder ausführlich geschrieben $R_4^0\,R_4^4\,R_4^0$. Offenbar liegt aus Symmetriegründen R_4^4 auf einem größten Kreis und hat gleiche Lücken. Man kann leicht untersuchen, wie der Wert von s sich ändert, wenn man zwei sich gegenüberliegende Lücken von R_4^4 um den gleichen Betrag verkleinert und die beiden anderen entsprechend vergrößert. Man hat (Fig. S_{12b})

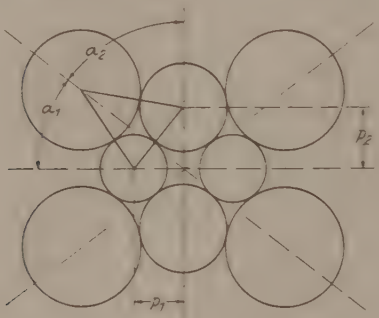


Fig. S_{12b}

(1) $\cos s = \sin p_1 \cdot \cos \alpha_1$ (2) $\cos s = \sin p_2 \cdot \cos \alpha_2$

(3) $\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{\pi}{2}$ (4) $\cos s = \cos p_1 \cdot \cos p_2$.

Die Elimination von p_1, p_2 ergibt

$$\cos^2 s = \left(1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2 \alpha_1}\right)\left(1 - \frac{\cos^2 s}{\cos^2 \alpha_2}\right)$$

oder, wenn Π ein Produkt, Σ eine Summe bedeutet

$$\cos^2 s \cdot \Pi \cos^2 \alpha = \Pi \cos^2 \alpha - \cos^2 s \cdot \Sigma \cos^2 \alpha + \cos^4 s$$
$$0 = \sin^2 s \cdot \Pi \cos^2 \alpha - \cos^2 s + \cos^4 s,$$

also

$$\cos s = \cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2,$$

$\cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2$ erhält den größten Wert für $\alpha_1 = \alpha_2$, also s den kleinsten mit $s = 60$.

Der kleinste Wert von $\cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2$ ergibt sich bei Berührung je zweier Elemente von R_4^4, wo

$$\sin \frac{s}{2} = \sin \alpha_1,$$

also

$$\cos s = \sin \frac{s}{2} \cdot \cos \frac{s}{2}, \quad \operatorname{tg} s = 2$$

wird. Dies ist aber der Wert für das erste System $P\,2\,R_5^0\,P$ und damit der stetige, unter Elementenvergrößerung erfolgende Übergang in das vollstarre $P\,2\,R_5\,P$ bewiesen.

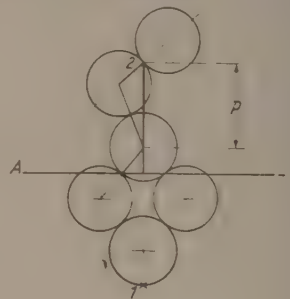


Fig. S_{12d}

S_{12d} ist $R_2^0\,R_4^4\,R_4^4\,R_2^0$. Die Berührungspunkte der beiden R_4^4 müssen auf einem größten Kreis liegen. Aus Fig. S_{12d} erhält man

(1) $\cos \frac{s}{2} = \sin p \cdot \cos \frac{\pi}{8}$

(2) $\cos s = \cos \frac{s}{2} \cdot \cos p + \sin \frac{s}{2} \cdot \sin p \cdot \cos \frac{\pi}{4}$

und damit

$s = 55{,}40$ $p = 73{,}40$ $h = 39{,}45$
$r = 50{,}11$ $k = 42{,}66$

Das System kann je nach der Lage der beiden R_2^0 zueinander Rechts- oder Linksdrall zeigen. Der Richtungsunterschied des R_2^0 absolut genommen ist 45°. Die Starrheitsfrage will ich offenlassen.

Ein offenbar labiles System ist $S_{12e} = R_4^0 - R_4^4 - R_4^0$ bei dem je 3 Elemente auf einem Längenkreis liegen. Ist p der Polabstand eines Außenringelementes, so ist

(1) $p + s = \frac{\pi}{2}$ (2) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{4}$,

also

$$\cos^2 s = 1 - \cos s.$$

Dies gibt $s = 51{,}83$, $p = 38{,}17$.

Ein labiles System ist $S_{12f} = R_3^0 - R_3^3 - R_3^3 - R_3^0$ mit je 4 Elementen auf 3 Längenkreisen. Hier ist

(1) $p - \frac{3 \cdot s}{2} = \frac{\pi}{2}$ (2) $\sin \frac{s}{2} = \sin p \cdot \sin \frac{\pi}{3}$,

also

$$\sin \frac{s}{2} = \cos \frac{3 \cdot s}{2} \cdot \sin \frac{\pi}{3}.$$

Dies gibt $s = 43{,}22$, $p = 25{,}17$.

Ein labiles S_{12g} ist auch $PR_5^5 - R_5^5\,P$, bei dem je 1 Element der beiden R_5^5 auf Längenkreisen durch die Pole liegt, $s = 60$.

Labil ist auch:

$$S_{12h} = R_6^0 - R_6^0 \text{ mit } s = 53{,}13$$

und $$S_{12i} = R_4^0 R_4^4 - R_4^0 \text{ mit } s = 55{,}882.$$

Hiermit schließt die Aufstellung der Einzelsysteme. Einige mir bekannte sind nicht behandelt und andere vielleicht übersehen. Erstere könnten in einem Teil III nachgeholt werden, der einige Anordnungen mit größerer Elementenzahl als 12 geben soll.

Zusammenfassung.

Es werden zunächst zwei Arten labiler Anordnungen, nämlich „Längenkreis"- und „gemischte" Systeme untersucht. Darauf werden von den Typen des Teil I und den obigen abweichende Anordnungen mit höchstens 12 Elementen für jede Elementenzahl gesondert behandelt. Dabei wird auch die Stabilitätsfrage erörtert und für labile Anordnungen der Übergang in stabile verfolgt.

Berichtigung.

In der Arbeit R. Straubel, Zur Geometrie der Kugelpackungen, I, Kolloid-Z. **104**, 167 (1943), sind einige Druckfehler stehen geblieben:

1. Auf Seite 174 müssen die linken Seiten der beiden ersten Gleichungen heißen

$$\sin\frac{s_1}{2} = \quad \text{und}$$

$$\sin\frac{s_2}{2} = , \quad \textbf{nicht}$$

$$\sin s_1 = \quad \text{und} \quad \sin s_2 = .$$

2. Auf Seite 178 muß in der 3. Gleichung statt $=$ $+$ stehen, also

$$\operatorname{tg} k_2 = \sin(h_2 + p)\operatorname{tg}\frac{\pi}{n}.$$

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Hedvall, I. A., R. Hedin-Göteborg, T. H., **Über die Bedeutung der Oberflächenart für die Geschwindigkeit von Oxydationsprozessen und thermischen Zerfallsprozessen fester Stoffe.** (Chemie **56**, 45, 1943.)

Die in Theorie und Praxis immer noch oft vertretene Ansicht, daß das chemische Verhalten einer festen Verbindung nur durch ihre Formel und Gleichgewichtsdaten gegeben sei, wird durch neuerliche Beispiele über den erst in letzter Zeit studierten Einfluß der Form und der Oberflächenart widerlegt. Hierbei spielen Oberflächenart und ihre Aktivität eine grundlegende Rolle. Physikalische und chemische Vorgänge verlaufen an Oberflächen in anderer Weise als im Innern, desgleichen sind die Aktivierungsenergien solcher Vorgänge an irgendwie unsymmetrischen Stellen erniedrigt. Daher finden Schmelzen, Umwandlung, Diffusion und Reaktion an Oberflächen oder sonstigen Strukturunstetigkeiten leichter statt als im Innern. Bei Reaktion spielen dabei die Keimbildung und die daselbst erzeugten Phasengrenzen eine bedeutende Rolle. Ähnliche Erscheinungen kann man auch an Stellen beobachten, an denen Fremdatome eingelagert sind oder Verunreinigungen auftreten. D.

II. Film- und Fadenforschung

Schmid, G., und E. Beuttenmüller-Stuttgart, **Ultraschallbeitrag zur Frage der Biegsamkeit der Makromoleküle.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 325, 1943.)

Gegen die Deutung der (wenigstens vorübergehenden) Viskositätsverminderung von Lösungen der Gelatine, Stärke, Gummiarabikum durch Zerlegung der Makromoleküle sind die Einwände gemacht worden, daß es sich auch um Lockerung der Gelstruktur der Lösung (H. Freundlich 1938) oder um Kavitation, örtliche Überhitzung oder Sauerstoffaktivierung, also um sekundäre Vorgänge handeln könne. Bei Ausschaltung der letzteren tritt aber die Veränderung doch ein. Die von A. Kausche (1941) festgestellte Verkleinerung von Biokolloiden wird deshalb auch hier wieder in den Vordergrund gestellt. Die Versuche wurden an Polystyrollösungen angestellt, bei deren besser bekannten Konstitution die Viskositätsänderung bessere Aufschlüsse gibt als bei der Gelatine. Bei einer großen Biegsamkeit und Knäuelbarkeit von Fadenmolekülen in Lösung, wie sie W. Kuhn (Kolloid-Z. **68**, 2, 1932), K. H. Meyer (1940) u. a. annehmen, würde man mit einer mechanischen Deutung der Zerlegung kaum durchkommen. Die in einem Gebiet mittlerer Konzentration tatsächlich vorhandene Möglichkeit der Zerkleinerung wird hier als Stütze von Staudingers Auffassung von starren (stäbchenförmigen) Polystyrolmolekülen vorgetragen. Wenigstens muß diese Starrheit für die Dauer einer Ultraschallschwingung ($3{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec) vorhanden sein. [Beim Gedanken an die Bedeutung der Zeitdauer beim Verhalten des Pechs gegenüber mechanischer Beanspruchung muß man die letztere Zeitangabe sehr beachten. Es ist deshalb zunächst noch keine Verallgemeinerung auf das erlaubt, was Kuhn bei anderen Makromolekülen und bei weniger rascher Beanspruchung angenommen hat. Ref.] R. E. Lg.

Herbig, W., **Über die Verwendung von Emulsionsanstrichen.** (Lack-Farben-Ztg. **1943**, 153.)

Durch die leichte Verarbeitbarkeit, auch mit Bürsten, schaffen sie Arbeitsersparnis. An Lösungsmitteln wird sehr gespart. Das Übereinanderstreichen, das ein Vorteil des chemisch trocknenden Leinöls war, ist auch bei Emulsionen möglich, während die meisten synthetischen Anstrichmittel zu den reversiblen Filmbildnern gehören.

Die Verdunstung des Wassers bei der Filmbildung führt je nach der mageren oder fetten Bindung zu mehr oder weniger Poren in der Schicht. Das dadurch bedingte Atmenkönnen der Schicht ist von Vorteil bei Untergründen, die starken Feuchtigkeitsschwankungen ausgesetzt sind. — Als Ersatz der Leimfarben für den Innenanstrich kommen jetzt in Betracht leinölfreie Binder aus Emulsionen von Kumaronharz-Mineralöl, Stearinpech-Mineralöl, Emulsionen aus Polystyrol, Zelluloseleim mit Harzen und Weichmachern, aus Wachsleim, Nitrozellulose oder Mowilith mit und ohne Leim. Auch die Sulfitablaugen finden bei diesen Emulsionen Verwendung. Ölfreie Fuß-

bodenlackfarbe auf Zellulose- und Phenolharzbasis haben sich teilweise noch besser bewährt als die Bernsteinlackfarben auf Ölbasis. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Sjölin, St.-Upsala. **Die Einwirkung von Salizylsäure auf monomolekulare Lipoidschichten.** (Biochem. Z. **314**, 82, 1943.)

Während nach den bisherigen Beobachtungen an Oberflächenfilmen (Grenzfläche Wasser—Luft) bei Injektion von Substanzen in das Wasser eine durch Änderung des Aggregationszustandes des Filmes bedingte Senkung der Grenzflächenspannung bzw. eine Zunahme des Filmdruckes eintritt, wird durch Einwirkung von Salizylsäure auf einen in der Grenzfläche Wasser—Benzol befindlichen Lezithinfilm eine beträchtliche Steigerung der Grenzflächenspannung und eine Abnahme des Filmdruckes verursacht. Durch Benzoesäure, Azetylsalizylsäure, Brenzcatechin, Phenol, o-Kresol und o-Kresotinsäure wird ein gleichartiger aber wesentlich schwächerer Effekt ausgelöst. Ohne Wirkung sind Oxybenzoesäure, Salizylaldehyd, Resorcin, Orcin, Phthalsäure, Guajakol und Pyrogallol. Entgegengesetzt wie Salizylsäure verhalten sich m-Oxybenzoesäure, Hydrochinon und Gentisinsäure, indem diese drei Substanzen eine Abnahme der bereits durch das Lezithin erniedrigten Grenzflächenspannung bewirken. Die relativ spezifische Reaktion der Salizylsäure, die bei alkalischer Reaktion völlig ausbleibt, beruht vermutlich auf der Bildung eines Molekülkomplexes aus Lezithin und undissoziierter Salizylsäure, deren Angriffsstelle möglicherweise auf der Benzolseite der Grenzschicht liegt. Sch.

Fricke, R.-Stuttgart, **Zum Begriff des „Teilchens".** (Naturwiss. **31**, 369, 1943.)

Liegt Mosaikstruktur (P. P. Ewald) vor, so bestimmt das Röntgendiagramm oft nur die Größe der einzelnen Kohärenzbereiche, nicht die des Kriställchens. Meist ist es aber notwendig, zu wissen, ob Primär- oder Sekundärteilchen gemeint sind. Andere Untersuchungsverfahren, z. B. die Elektronenmikroskopie müssen zu dieser Aufklärung herbeigezogen werden. R. E. Lg.

Fiala, S.-Prag, **Über die Art der Einwirkung des Formaldehyds auf die Eiweißkörper.** (Naturwiss. **31**, 370, 1943.)

Zwei Ansichten standen sich gegenüber: a) Teilweise Hydrolyse des Eiweißes, b) Kondensation von zwei oder mehr Eiweißmolekülen. Es wird erwartet, daß das polarographische Verhalten der SH- bzw. SS-Gruppen zwischen beiden Auffassungen unterscheiden wird. Andere haben sich bei der Denaturierung durch Säure, Basen, Hitze und U. V. für a entschieden. Der Entscheid für die HCOH-Reaktion fällt hier für b. [Es ist aber zu bedenken, daß nicht nur eine Hydrolyse jene innere Gruppen freilegen kann, sondern auch der Übergang eines sphärischen Eiweißmoleküls in ein lineares. Die umgekehrte Umwandlung würde sie maskieren. Ein Zusammentritt von zwei Molekülen wäre dazu nicht notwendig. Ref.] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Agahd, K., **Luftdurchlässigkeit und Luftdichte.** (Wbl. Papierfabrikat. **1943**, 172.)

Der im Durchsaugeapparat von Schopper wegen der besseren Haltbarkeit verwandte Dichtungsring aus Zelluloid läßt bei sauberem Papier zu viel Luft seitlich durchströmen, so daß die Ergebnisse erheblich gefälscht werden. Es ist doch besser, die Dichtung mit Kautschuk herbeizuführen. R. E. Lg.

Lowman, A.-Emeryville (Kalifornien), **Chromatographische Analyse in der Umkehrung.** (Science **96**, 211, 1942.)

Das Prinzip der chromatographischen Analyse läßt sich auch im umgekehrten Sinne verwirklichen, wenn man in Röhren von 4 bis 12 mm Innendurchmesser und 1 m Länge die in Frage kommende Flüssigkeit einfüllt und von oben in kleinen Portionen das pulverförmige Adsorptionsmittel einschüttet. Durch den langen Weg hat dieses ausreichende Zeit, fraktioniert zu adsorbieren. Wenn verschiedene auszuziehende Bestandteile vorhanden sind, so wird sich durchaus eine Schichtung des Pulvers am Boden der Röhre einstellen, was man bei gefärbten Bestandteilen genau mit dem Auge verfolgen kann. Dabei ist es so, daß der weniger leicht adsorbierbare Stoff bei einer erschöpfenden Adsorption im Oberteil der Röhre aufgenommen, im weiteren Verlaufe des Niedersinkens aber von dem leichter adsorbierbaren, unten noch vorhandenen Bestandteil verdrängt wird. Eine vollkommene Analyse ist auf diesem Wege möglich. Die Überschichtung mit einer gewissen Menge überschüssigen Adsorptionsmittels ist zweckmäßig, damit die geschichteten unteren Lagen nicht gestört werden, wenn man am Schluß des Versuches die Flüssigkeit ausgießt. Zum Schluß wird der Stopfen am Boden des Rohres entfernt und die Säule nach unten ausgestoßen. Pr.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Wattenberg, H.-Kiel, **Zur Chemie des Meerwassers.** (Z. anorg. allg. Chem. **251**, 70, 1943.)

Nach Erörterung verschiedener Bestimmungsmethoden der atmosphärischen Gase in Meerwasser wird über neuere Löslichkeitsbestimmungen von Stickstoff und Argon berichtet. Ferner wird der Einfluß besonderer physikalischer Verhältnisse in großen Meerestiefen auf das Kohlensäuresystem diskutiert und über die Verteilung der atmosphärischen Gase in den Weltmeeren eine Übersicht gegeben. In einer Ergänzung zur Mitteilung (Z. anorg. allg. Chem. **251**, 86, 1943) werden weitere Untersuchungen über des Vorkommen von Spurenelementen im Meerwasser bekanntgegeben und in einer Tabelle übersichtlich dargestellt. D.

v. Wolff, Th.-Leipzig, **Methodisches zur quantitativen Gesteins- und Mineraluntersuchung mit Hilfe der Phasenanalyse.** (Mineral. petrogr. Mitt. **54**, 1, 1943.)

Dispersoidfragen werden in der Voruntersuchung berührt: Die Pulverisierungsfähigkeit verschiedener Mineralien und Gesteine wird verglichen mit der des Quarzes. Sie ändert sich bei den Mineralien parallel mit ihren Kohäsionseigenschaften. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Macovski, E. und Georgeta Stan-Bukarest. **Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen. II. Mitt.: Prüfung der Vergiftungsgleichung $c(\tau - \tau_0) = K$ an der Oxalsäurepenetration durch die Cellophanmembran.** (Biochem. Z. **312**, 213, 1942.)

Aus der früher für postkritische Vergiftungssymptome zur Diskussion gestellten Vergiftungsglei-

chung $(c-c_0)(\tau-\tau_0)=k$ läßt sich bei sehr kleinen Werten von c_0, der „maximal ungiftigen Konzentration", die Gleichung $c(\tau-\tau_0)=K_1$ ableiten, durch die die Beziehung zwischen Giftkonzentration der Lösung, in die man Versuchstiere wie Fische einführt, und der Vergiftungszeit τ hergestellt wird, die bis zum Auftreten bestimmter ausgewählter Vergiftungssymptome verstreicht. Der praktische Nachweis für die Richtigkeit dieser Gleichung ist schwierig, da es ein so starkes Gift nicht gibt, das ohne merkliche, sich im Tierkörper zwischen Kiemen und dem Einwirkungsort abspielende physiologische Entgiftungsvorgänge und damit ohne die damit verknüpfte Ausschaltung eines konstanten Giftbetrages c_0 bestimmte Vergiftungssymptome hervorruft. Wohl aber gelingt es durch einen Modellversuch mit einer künstlichen, durch eine Cellophanmembran abgegrenzten Kieme die Gültigkeit der Gleichung zu beweisen. Die Versuchsanordnung, bei der die Penetration von Oxalsäure mit Hilfe von Titrationen mit $KMnO_4$ messend verfolgt werden kann, ist dieselbe wie in der vorhergehenden Arbeit. An demselben Penetrationsvorgang erweist sich auch das Diffusionsgesetz von Fick als gültig. Hierin ist ein weiterer Beweis zu sehen, daß die obige Vergiftungsgleichung eine besondere Form des Diffusionsgesetzes von Fick ist. Sch.

Macovski, E., und G. Stan-Bukarest, **Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen. III.: Prüfung einiger Vergiftungsgleichungen an der Kaliumchloridpenetration durch die Cellophanmembran.** (Biochem. Z. **313**, 337, 1943.)

Die in den vorhergehenden Mitteilungen (Biochem. Z. **310**, 255; **312**, 213, 1942) mehrfach benutzten und genau beschriebenen Modellversuche mit einer unter Verwendung einer Cellophanmembran hergestellten künstlichen Kieme werden in dieser Arbeit für das Studium der Kaliumchloridpenetration herangezogen. Es ergibt sich auch in diesem Falle die Gültigkeit der Vergiftungsgleichungen $(c-c_0)(\tau-\tau_0)=k_1$, $(c-c_0)\tau=k_2$ und $c(\tau-\tau_0)=k_3$. Die früher für die Oxalsäurepenetration durch die Cellophanmembran der künstlichen Kieme abgeleiteten engen Beziehungen zwischen diesen Vergiftungsgleichungen und dem Diffusionsgesetz von Fick bestehen in gleichem Umfange auch für die Penetration von Kaliumchlorid. Membrane mit amphoterem Charakter wurden noch nicht geprüft. Sch.

Küntzel, A. und Th. Dröscher-Darmstadt, **Über die Reaktion zwischen Chromsalzen und Eiweißkörpern.** (Biochem. Z. **312**, 227, 1942.)

Obgleich Chromhydroxyd im Gegensatz zu $Cu(OH)_2$ sich in schwach alkalischer Eiweißlösung, Glykokoll oder anderen komplexaktiven Substanzen nicht auflöst, bilden sich bei genügend alkalischer Reaktion aus Eiweiß und seinen, nicht zu stark abgebauten Hydrolyseprodukten, aus Biuret, nicht aber aus Glykokoll und völlig abgebauten Proteinen blau bis violett gefärbte Komplexverbindungen mit Chromitlösung. Derartige, auf der Betätigung von Peptidbindungen beruhende Komplexe können schon infolge ihrer Unbeständigkeit in verdünnter Lösung bei der Chromgerbung keine Rolle spielen. Andererseits geht aber Chrom bei Einwirkung als Chromnitrat auf neutrale mehr oder weniger stark abgebaute Eiweißkörper in eine sehr stabile rotgefärbte Komplexverbindung ein, die dem Typ der von Ley und Ficken (Ber. **45**, 377, 1912) beschriebenen Kupferglykokollsalze entspricht. Bei ihr treten freie Karboxyl- und Aminogruppen in den Komplex ein, so daß durch diese Reaktion eine quantitative kolorimetrische Bestimmung des Proteolyseverlaufs ermöglicht wird. Den Vorgängen bei der Chromgerbung können ebenfalls nur Komplexverbindungen vom Glykokollsalztyp zugrunde gelegt werden. Damit verliert die Auffassung Gustavsons (J. Amer. Leather Chem. Ass. **34**, 444, 1938), die Peptidgruppen als Bindungsstellen für Chrom bei der Gerbung zu betrachten, an Überzeugungskraft. Sch.

Bayerle, H., und G. Borger-München, **Zur Frage der Trennung der die l- und d, l-Peptidspaltung bewirkenden Enzyme, II.** (Biochem. Z. **313**, 289, 1943.)

Wenn die vorhergehenden Untersuchungen von Bayerle und Rieffert (Biochem. Z. **311**, 73, 1942) und von Bamann und Schimke (Biochem. Z. **310**, 119, 1942; Naturwiss. **29**, 558, 1942) den Nachweis erbringen, daß bei saurem p_H und höherer Temperatur die Spaltbarkeit der d-Komponente des Leuzylglyzins weit stärker geschädigt wird als die des d, l-Dipeptids, so kann aus diesem Befund noch nicht die Beteiligung zweier verschiedener Enzymtypen an der l- und d-peptidatischen Wirkung gefolgert werden. Eine bessere Stütze für die Verschiedenartigkeit einer d- und l-Leuzylglyzin-Peptidase scheint sich aus Beobachtungen E. Maschmanns (Biochem. Z. **311**, 256, 1942) zu ergeben, der

1. durch Azetonfällung und durch eine mehrtägige Dialyse von tierischen Organextrakten, insbesondere aus Meerschweinchenlebern, die d-Peptidspaltbarkeit gegenüber der l-Peptidspaltbarkeit verstärken,
2. für gereinigte Fermentpräparate eine Aktivierbarkeit der d-Spaltung nur durch Mn^{++} + Sulfhydryl, der l-Spaltung dagegen außer durch Mn^{++} auch durch Zn^{++} und Mg^{++} nachweisen konnte.

Die Autoren versuchen auch in dieser Arbeit der Frage nach Übereinstimmung oder Verschiedenheit der l- und d-peptidatischen Wirkung näher zu kommen. Sie finden die Spaltung von d-Leuzylglyzin durch frischen Extrakt aus Kaninchennieren nach dreitägiger Autolyse bei 37° C auch in Gegenwart von Mn^{++} + SH fast völlig zum Verschwinden gebracht, während unter gleichen Bedingungen die d, l-Leuzylglyzinspaltung zwar weniger abgenommen hat, aber doch mehr als dem Schwund an d-Spaltungsvermögen entspricht. Es kann daher vermutet werden, daß ein für beide Fermentwirkungen gemeinsamer Träger bei der Autolyse verändert wird, aber hauptsächlich Erfolgstellen für den Aktivator der d-peptidatischen Wirkung zerstört werden. Auch bei Fraktionierungsversuchen von Extrakten aus menschlichen Nieren mit Hilfe von Azeton wird die Beobachtung gemacht, daß eine Steigerung oder Verminderung der einen Wirkung von einer gleichlaufenden Änderung der anderen Wirkung begleitet wird. Dialyseversuche zeigen im Gegensatz zu Maschmann ebenfalls eine stets gleichsinnige Veränderung der d- und der d, l-Leuzylglyzylspaltung. Schließlich verhalten sich d- und d, l-Spaltung auch bei p_H-Änderungen gleichartig, indem die Umsetzung der beiden optischen Antipoden sowohl bei Frischextrakten und Trockenpräparaten von p_H 8 an optimal wird, so daß ein schlüssiger Beweis für das Vorkommen einer von der natürlichen Peptidase verschiedenen d-LG-Peptidase noch nicht gesichert erscheinen kann. Diese Auffassung halten die Autoren auch gegenüber einem ihrer eindruckvollsten Befunde aufrecht, nach dem die Spaltung des d-LG im Gegensatz zu der des d, l-LG (bei Anwesenheit von Mn^{++}) durch Ag^{+}, Cu^{++} und Hg^{++} völlig gehemmt wird. Sch.

Brock, N., H. Druckrey und W. Loch-Berlin, **Die Bedeutung verschiedener Substrate für den Stoffwechsel der Gewebe.** (Biochem. Z. **313**, 300, 1943.)

Der „Ruhestoffwechsel" von überlebendem Speicheldrüse-Gewebe verläuft in substratfreier Ringerlösung unabhängig von dem „Erregungsstoffwechsel", der auf Zusatz von Azetylcholin in demselben Milieu nur noch ein- bis zweimal ausgelöst werden kann, weil die zur Erregung benötigte Substratreserve (wahrscheinlich Glykogen) in den Drüsenzellen beschränkt ist. Nach ihrer Erschöpfung vermag die Drüse im Ruhezustand weiter zu atmen. Man hat demnach mit dem Verbrauch verschiedener Substrate bei den beiden Stoffwechseltypen zu rechnen. Mit einer derartigen Möglichkeit ist der Befund der Autoren gut vereinbar, daß „Ruhe"- und „Erregungsstoffwechsel" durch Zusatz von Milch-, Brenztrauben- oder Bernsteinsäure (in Form der Na-Salze) in verschiedener Weise beeinflußt werden. Besonders bemerkenswert ist eine Hemmung des in laktathaltiger Ringerlösung durch Azetylcholin hervorgerufenen ungewöhnlich starken Stoffwechselanstiegs, wenn Glukose in physiologischer Konzentration zugefügt wird. Schließlich verdient auch die beobachtete Unterbindung der durch Glukose als alleiniges Substrat verursachte Säurebildung bei gleichzeitiger Anwesenheit von physiologischen Mengen Laktat besondere Beachtung. Die Versuchsergebnisse dürften für das Krebsproblem von Bedeutung sein. Sch.

Hurka, W.-Graz, **Die Relationen einwertiger Ionen im Harn und Blut. I.: Die Relation zwischen Natrium, Kalium und Chlorid im Harn bei Schädigungen des Herzens, der Niere und der Leber.** (Biochem. Z. **313**, 400, 1943.)

Mit Hilfe einer in der II. Mitteilung im wesentlichen beschriebenen Analysenmethode werden im Harn von 105 Kranken Natrium und Kalium, Chlorid und Gesamtalkali bestimmt. Bei Herzinsuffizienz schwanken die Kaliumwerte am meisten. Das Verhältnis Na/K ist geringer als bei Gesunden. Nierenerkrankungen sind häufig von einem Überwiegen des Chlorids über das Gesamtalkali begleitet, von dem das K stark vermindert ist. (Im Blut kommt es bekanntlich unter diesen Umständen zu einer Vermehrung des K.) Die Untersuchung zeigt, daß in pathologischen Fällen die Bestimmung des Chlorids im Harn keinen Aufschluß über die Natriumausscheidung gibt. Sch.

Hurka, W.-Graz, **Die Relationen einwertiger Ionen im Harn und Blut. II.: Die mikroanalytische Bestimmung der Summe Natrium und Kalium im Harn und Blut.** (Biochem. Z. **313**, 416, 1943.)

Es handelt sich um eine azidimetrische Mikrobestimmung, die darauf beruht, daß 1 ccm Harn oder 2 ccm Blut nach feuchter Veraschung mit Bariumhydroxyd und CO_2 im Überschuß versetzt und das gebildete NaOH + KOH im von NH_3 durch Kochen befreiten Zentrifugat mit n/100 HCl titrimetrisch bestimmt wird. Sch.

Suter, H.-Freiburg/Schweiz, **Strömen des Blutes in Kapillaren, III.** (Arch. Kreislaufforschg **11**, 316, 1943.)

Wie bei tierischem Gesamtblut nimmt auch bei menschlichem die Viskosität mit der Abnahme des Röhrchendurchmessers ab. Von einigen pathologischen Fällen mit Hypertension zeigt ein Teil verminderte, ein Teil erhöhte Viskosität. — Ähnlich wie Gesamtblut verhält sich auch Plasma. R. E. Lg.

Engelhardt, A.-Erlangen, **Die Sicherung des Bestandes an Blut und Erythrozyten und ihre Beeinflussung durch isotonische Blutersatzmittel.** (Arch. Kreislaufforschg **12**, 73, 1943.)

Durch die Anlagerung des Hämoglobins an die Membran des Erythrozyten (Bürker) soll die Abgabe des Sauerstoffs an die Blutgefäßmembran leichter erfolgen, als wenn das Hämoglobin im Blut kolloid verteilt wäre.

Nach rasch erfolgenden starken Blutverlusten bekommt die mangelnde Flüssigkeitsauffüllung der Blutgefäße eine größere Bedeutung als der Mangel an Hämoglobin. Als kolloidhaltige Ersatzflüssigkeit wurde zu diesen Versuchen das Tutofusin von Weichardt benutzt. Infolge der dadurch eintretenden Viskositätsverminderung kann diese Ersatzflüssigkeit auch zur Messung der Blutmenge benutzt werden. R. E. Lg.

Koyenuma, N., **Beiträge zur Theorie der biologischen Strahlenwirkung.** (Z. Physik **120**, 185, 1943.)

Die statistische Methode der physikalischen Analyse der biologischen Strahlenwirkung, die sogenannte Treffertheorie, wird auf Vielzeller und Variabilität der Zellenempfindlichkeit erweitert. Die erhaltenen Trefferformeln werden einer strengen mathematischen Behandlung unterzogen. Die erweiterte Theorie wird mit experimentellen Ergebnissen verglichen und eine befriedigende Übereinstimmung gefunden. K. Hoffm.

Ranzi, S., **Analogie zwischen der Wirkung von Vitalfarbstoffen und NaCNS auf Phänomene der Embryonalentwicklung.** (Naturwiss. **30**, 329, 1942.)

Daß die Determination der Induktion in der Entwicklung ventraler Gastrulenexplantate von Amphibien, die Animalisierung von Seeigelkeimen und die Überentwicklung der Chorda von Amphibienkeimen von dem Rhodanid wie von Pyozyanin und schwächer auch von Methylenblau und p-Nitrophenol hervorgerufen wird, kann [braucht aber nicht; Ref.] mit quellungsbegünstigenden Einflüssen der Versuchsmittel zusammenhängen. —r.

Pfankuch, E., und F. Piekenbrock-Dahlem, **Zur Spaltung von Virusproteinen der Tabakmosaik-Gruppe.** (Naturwiss. **31**, 94, 1943.)

Bei Behandlung mit 5 Proz. NaOH oder Pyridin zerfällt das Virus in 16 nukleinsäurefreie Bruchstücke, die gleich groß sind und sich elektrochemisch gleich verhalten. Mit Dezyl- und Dodezylsulfat kann die Spaltung noch viel weiter getrieben werden. R. E. Lg.

Schramm, G.-Dahlem, **Über die Spaltung des Tabakmosaikvirus in niedermolekulare Proteine und die Rückbildung hochmolekularen Proteins aus den Spaltstücken.** (Naturwiss. **31**, 94, 1943.)

Das zwischen p_H 2,5 bis 9 stabile 1,5 mμ breite und 200 mμ lange Stäbchen zerfällt dicht oberhalb p_H 9. Es sind nun vorhanden: 1. unverändertes, 2. niedermolekulares Nukleinproteid, 3. nukleinsäurefreies Protein. Ultrazentrifugierung, Elektrophorese und Diffusion zeigen, daß letzteres einheitlich ist. Die 0,9 mμ großen Teilchen sind fast kugelförmig.

2 hat die gleiche Sedimentationskonstante und deshalb wahrscheinlich das gleiche Molekulargewicht wie 3. Biologisch sind 2 und 3 inaktiv.

Bringt man die neutrale oder schwach alkalische Lösung von 3 mit Essigsäure auf p_H 5, so lagern sich die Teilchen zu einem hochmolekularen Protein zusammen, das einheitlich die gleiche Sedimentationskonstante wie das ursprüngliche Virus und starke

Strömungsdoppelbrechung zeigt. Es bildet auch durch Ammonsulfat die gleichen parakristallinen Nadeln wie das Virus. Ebenso ist das mit 2. Beide Regenerate sind biologisch inaktiv.

Es ist zu folgern: Das Virus besteht aus etwa 70 der Masse und Ladung nach gleichen Proteinteilchen, die der Größe nach mit der röntgenographisch festgestellten Elementarzelle des Virus übereinstimmen. Jede Unterabteilung wird ein Nukeinsäuremolekül enthalten. Trotzdem besitzen die Untereinheiten keine Fähigkeit zur Selbstvermehrung. Das Virus stellt anscheinend eine energetisch begünstigte Anordnung der Untereinheiten dar. Ein lebender Organismus ist zu deren Zustandekommen unnötig. Gestalt und Größe des Virus sind nicht durch Nukleinsäurebrücken bedingt. R. E. Lg.

Kühn, A.-Dahlem, **Die Ausprägung organischer Formen in verschiedenen Dimensionen und die Grundfragen der Entwicklungsphysiologie.** (Naturwiss. **31**, 373, 1943.)

Eine hinreichende Würdigung ist wegen der zeitweise notwendig gewordenen Beschränkung des Biologischen in der Kolloid-Zeitschrift nicht möglich. Es werden Beziehungen nachgewiesen zwischen Gesamtform und Organgestalt und den sie aufbauenden Zellen, also zwischen dem Ganzen und den Komponenten. [Abderhalden u. a. schwebt schon eine Beziehung zwischen ersterem und den Eiweißkolloiden vor. Ref.]

Erwähnt sei die Zeichnung der Schmetterlingsflügel, weil W. Gebhardt, F. Süffert u. a. Beziehungen zu der rhythmischen Fällung von Silberchromat gesucht hatten. Das scheint hiernach zunächst ganz ausgeschlossen, durch die Betonung der Schuppe als Auswuchs der Epithelzelle. Aber dann ist die Rede von einem Strömen von Determinationsstoffen, welche den Zellen die sie gestaltenden Stoffe zuführen. [Das könnte eine Brücke von dem kolloidchemischen Modellversuch zum Lebenden bilden. Auch die Ablenkungen der Schichtungen durch die Adern würde dem nicht entgegenstehen. [Brieflich bemerkt A. Kühn dazu: „Ich bin überzeugt, daß für die Lokalisationserscheinungen bei der Determination von Zeichnungsmustern und auch bei tiefgreifenden Determinationen von Körperregionen Gestaltbildungen in Gallerten und auch Diffusionsvorgänge eine große Rolle spielen. Darum sind mir alle diese Versuche als Modelle, oder als, wenn auch noch recht ferne, Symbole für biologische Vorgänge höchst wertvoll."] R. E. Lg.

Petrová, J.-Prag, **Über den Einfluß der α-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle.** (Beih. Bot. Zbl. A **61**, 431, 1942.)

Schwache Strahlungsdosen rufen bei Schädigung des Kernes eine Verminderung der Permeabilität für $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 und Harnstoff, starke Dosen als Folge der Plasmaschädigung eine vorübergehende Permeabilitätserhöhung hervor. —r.

Dangeard, P.-Paris, **Untersuchungen über Protoplasmamodifikationen unter das Fortleben der Zelle gestattenden Bedingungen.** (Le Botaniste **31**, 189, 1942.)

Nur die Euchromozentren zeigenden Kerne der Haarzellen (Cucurbita) werden durch Einwirken von 1 bzw. 0,1 Proz. Essigsäure schwach granuliert; die Entmischung der Plastiden besteht in einer anfangs reversiblen Vakuolisation. —r

Sylvén, B.-Stockholm, **Über das Vorkommen von hochmolekularen Esterschwefelsäuren im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration.** (Acta chirurg. scand. **86**, Suppl. 66, 1941.)

Eine wichtige Gruppe von Biokolloiden, die trotz aller Fortschritte der Chemie auf diesem Gebiet im Schrifttum der pathologischen Anatomie immer noch unter dem Namen Muzine und dem damit gleichgesetzten Namen Schleimstoffe behandelt werden, wird hier von einem chemisch eingestellten Histologen zergliedert. Es sind Verbindungen von der Strukturformel R—[O—SO_2—OH], in denen R aus Basen von höheren (und den hier nicht berücksichtigten niederen) Molekulargewichten bestehen, die an Mono- oder Polyesterschwefelsäuren gebunden sind. Bei den besonders wichtigen Mukoproteinen wechselt (wie bei den Nukleoproteiden) das Eiweißmolekül stark, während die Kohlehydratkomponente meist nur zwischen der Chondroitin- und der Mukoitinschwefelsäure wechselt. Alle im tierischen Organismus vorkommenden Mukoproteine sind Kolloide von wechselndem Dispersitäts- und Hydratationsgrad.

An diesen und den anderen kolloiden Esterschwefelsäuren hatte L. Lison 1932 festgestellt, daß sie mit vielen basischen Farbstoffen Metachromasie zeigen, d. h. eine andere Färbung geben als sie der Farbstoff in wässeriger Lösung allein hat. Diese, für das Verständnis der Mastzellen, der Wundheilung usw. sehr wichtigen Feststellungen werden bestätigt und wesentlich erweitert. Die Deutungsversuche der Metachromasie werden angeführt, jedoch keine entscheidende Stellung dazu genommen. [Diese Deutung ist zu erwarten von einer Fortführung der Anschauungen von G. Scheibe, welche H. Mohler in seiner Monographie „Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung" (G. Fischer, Jena 1943) ausführlich dargestellt hat. Ref.] R. E. Lg.

Jensen, A. T.-Kopenhagen, **Die Konkremente der Harnwege, II, III.** (Acta chirurg. Scand. **84**, 207, 1940 und **85**, 473, 1941.)

Die Debye-Untersuchung der obersten Schicht von 84 solchen Steinbildungen ergab in 40 Fällen $(COO)_2Ca$, 2 H_2O, in 13 Fällen $(COO)_2Ca$, H_2O, in 23 Fällen $MgNH_4PO_4$, 6 H_2O. Bei allen diesen drei Formen lagen Mischungen mit kolloidem Apathit vor. In 6 Fällen lag Harnsäure vor, je in einem Fall $CaHPO_4$, 2 H_2O und β-$Ca_3(PO_4)_2$.

Die Untersuchung von 27 weiteren Harnkonkrementen spricht gegen die Annahme von Lichtwitz, daß die Konkremente im allgemeinen aus mehreren Stoffen bestehen, die keine Beziehung zueinander haben. Lichtwitz hat ferner angenommen, daß beim Impfen einer übersättigten Lösung der Steinbildner sehr rasch eine Ausscheidung erfolgen müsse. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen aber, daß diese Ausscheidung sehr verzögert sein kann. R. E. Lg.

Dauphiné, A., **Über die Lagerung des Lignins in der pflanzlichen Membran.** (C. R. Acad. Sci. **213**, 739, 1941.)

Lignin und Zellulose folgen darin regelmäßig abwechselnd zu konzentrischen Schichten. — In der Mittellamelle sind Lignin und Pektin dicht miteinander verflochten. R. E. Lg.

Rennerfelt, E.-Göteborg, **Der Zuwachs einiger Torulopsidaceen in Nährböden und Flüssigkeiten verschiedenen osmotischen Wertes.** (Medd. Göteborgs bot. Trädg. **14**, 87, 1940.)

Mit Ansteigen des osmotischen Wertes des Substrats, also Absinken der relativen Dampfspannung, wird bei den im Zusammenhang mit Fragen der Holzschliffherstellung untersuchten Pilzen die Keimung verzögert und die Zahl der heranwachsenden

Kolonien verringert; die Pilzfamilie ist also ausgesprochen hygrophil. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Ctyroky, V.-Königgrätz, **Über mit Nd_2O_3, Pr_2O_3 und Selen gefärbte Gläser, I, II.** (Glastechn. Ber. **20**, 102, 1942; **21**, 170, 1943.)

Enthält das Glas weniger als 0,04 Proz. Se, so ist dieses teilweise in nichtfärbender Form vorhanden. Durch Zusatz der seltenen Erden wird das Gleichgewicht nach der färbenden Form hin verschoben. R. E. Lg.

Foëx, M., **Einfluß auf die Geschwindigkeit der Lösung in Wasser von Gläsern des Systems B_2O_3-Na_2O.** (Bull. Soc. chim. France [5] **8**, 366, 1942.)

Wurde das Glas abgeschreckt, so ist die Löslichkeit mehrfach so hoch als die bei langsam gekühltem Glase. [In letzterem war mehr Gelegenheit zur Dispersitätsverminderung. Ref.] R. E. Lg.

Silverman, W. B., **Oberflächenspannung von Glas und seine Wirkung auf Schlieren.** (J. Amer. ceram. Soc. **25**, 168, 1942.)

Als Modell dienten Glasfäden, die auf die Oberfläche einer Glasschmelze gebracht wurden. Der hier nicht genannte Befund von Jebsen-Marwedel wird bestätigt: Verminderung der Oberflächenspannung der Schmelze befördert die Verteilung der Schliere. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Nitschmann, H., und H. Hadorn-Bern, **Die Umsetzung des Kaseins mit Formaldehyd. I—IV.** (Helv. chim. Acta **24**, 237, 1941; **26**, 1069, 1075 und 1084, 1943.)

Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds in dem damit gehärteten Kasein wird mit verdünnter Phosphorsäure destilliert. Dann Titration im Destillat nach Clausen. Das wird wiederholt. Bei heißgehärtetem muß noch eine Destillation mit stärkerer Phosphorsäure folgen. Eine Gerbung mit gasförmigem Formaldehyd ist auch nach 30 Tagen noch nicht zu Ende.

Das mit Gas gehärtete Kasein quillt in Wasser weniger als das mit der wässerigen Lösung gehärtete. Die Vernetzung durch Methylenbrücken wird hier leichter erfolgen, weil die Moleküle dichter zusammen lagen. Bei beiden Härteverfahren ist das Maximum der Quellungsverminderung erreicht, wenn der Gehalt an Formaldehyd, bezogen auf das Kasein, 1 bis 1,5 Proz. erreicht. Die quellungsvermindernde Reaktion wird angesehen als eine hauptvalenzmäßige Verknüpfung der Proteinmoleküle durch den Formaldehyd. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Gough, V. E., und D. Parkinson, **Die Dunlop-Kautschukermüdungsprobe.** (IRI Transactions **17**, 168, 1942.)

Die Maschine besteht aus einer rotierenden Exzenterpresse, auf deren verstellbare Bodenplatte der Prüfkörper aufgesetzt wird. Mittels Hilfsmaschinen kann die Preßhöhe und der Preßdruck sowie die Anzahl der Schläge pro Minute bestimmt und geregelt werden. Die Größe der Proben beträgt 6,4 cm, und eine im inneren der Probe angebrachte Lötstelle gestattet es, den Wärmeverlauf während der Untersuchung zu verfolgen. Es zeigt sich, daß die Ermüdung auf eine fortschreitende Verringerung der Zerreißbeständigkeit und Festigkeit bei zunehmender Schlagzahl zurückzuführen ist. Bedingung hierfür ist, daß die Erwärmung unterhalb des Punktes bleibt, bei dessen Überschreitung die Hysterese zunimmt. Der Modul und die Kompression verlaufen linear zum Logarithmus der Zeit. Aus diesen Gründen wird der Ermüdungswiderstand als Logarithmus der bis zum Zusammenbruch notwendigen Schläge definiert. Der bei 100° C bestimmte Wert ist ein Maß für die Dauerhaftigkeit der Mischung. Es zeigt sich, daß Rohkautschuk sehr verschiedene Ermüdungswiderstandswerte aufweisen kann. Wie zu erwarten, setzt starke Mastifikation ihn ebenfalls stark herab, während andererseits Hartgummi bessere Werte als Weichgummi zeigt. Im Anhang zur Arbeit wird eine genaue mathematische Untersuchung des Prüfverfahrens vorgenommen und die möglichen Fehlerquellen diskutiert. H-J. Orthmann.

Hodson, W. F., **Verwendung von Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 276, 1942.)

Die Verwendung von Regenerativkautschuk bringt, abgesehen von der Verbilligung des Erzeugnisses, oft bedeutende Produktionserleichterungen mit sich. Die Kalandrierung ist einfacher, das Strangpressen geschieht mit viel geringerem Energieaufwand und die so hergestellten Schläuche sind viel maßhaltiger. Beim Pressen füllt die Masse, infolge ihrer größeren Plastizität, die Form viel besser und schneller aus. Andererseits wird die Dehnbarkeit und Härte der Erzeugnisse herabgesetzt, aber beim Vergleich des Regenerates als Füllstoff mit anderen Zuschlägen, z. B. Schlemmkreide, gibt die gleiche Regeneratzumischung noch immer bessere Festigkeits- und Abreibbeständigkeitswerte bei geringeren Kosten, wie dies aus dem Diagramm zu entnehmen ist. H-J. Orthmann.

Bleiweis, B. A., **Die Alterung von Regenerativkautschukmischungen.** (IRI Transactions **17**, 281, 1942.)

Unter Anführung von zwei Literaturstellen wird darauf hingewiesen, daß, entgegen der landläufigen Meinung, die Beimischung von Regenerat die Alterungsbeständigkeit der Mischung erhöht. Zur genaueren Untersuchung wurden verschiedene Reifenmischungen hergestellt, denen verschiedene Mengen Regenerates zugesetzt worden waren und ihre physikalischen Eigenschaften nach künstlicher Alterung bestimmt. So ergab sich bei einer Mischung nach fünftägiger Geerofenalterung eine deutliche Überlegenheit, während in anderen Fällen keine Verschlechterung festgestellt werden konnte, wie dies aus den beigefügten Tabellen hervorgeht. H-J. Orthmann.

Patrikeev, G. A., und A. I. Melnikov, **Zerreißfestigkeit von Kautschukmischungen II.** (India Rubber J. **103**, 157, 1942.)

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Einflüsse der Probendicke, Dehnungsgeschwindigkeit, Schnittwinkel, -tiefe, -art und der Mischung besprochen. Die Diagramme zeigen, daß sich die Festigkeit mit zunehmender Probendicke stark erhöht, aber bald einem Endwert zustrebt, während die Dehnungsgeschwindigkeit kaum einen Einfluß hat. Schnittiefe und -winkel verändern das Ergebnis außerordentlich. Bei Prüfung der Vulkanisationsdauer zeigt sich, daß die Festigkeit schnell einem Maximum zustrebt, dann aber gleich wieder abfällt. Jedoch liegen die Zeiten zur Erreichung optimaler Zerreißfestigkeit unter denen, der zur Erzielung bester Dehnbarkeit notwendigen. Ein Rußzusatz bis zu 70 Proz. und mehr verbessert in allen Fällen das Ergebnis. Ein Vergleich der verschiedenen Kautschukarten, wie Natur-,

Kunst- und Kok-Sagyzkautschuk zeigt die erwarteten Unterschiede. H.-J. Orthmann.

Patrikeev, G. A., und A. I. Melnikov, **Zerreißfestigkeit von Kautschukmischungen. III.** (India Rubber J. **103**, 176, 1942.)

Die bei dem Zerreißvorgang der drei verschiedenen Prüftypen auftretenden Kräfte werden untersucht und das Einreißen dadurch erklärt, daß an Stellen starker Beanspruchung eine Anisotropie durch Veränderung der Molekelstruktur auftritt. Hierauf ist auch das unregelmäßige Einreißen, das bei Dehnung rußgefüllter Mischungen auftritt, zurückzuführen. Zum Schluß der Arbeit wird eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes der drei Fortsetzungen gegeben. H.-J. Orthmann.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Jayme, G., und Kuo-fu-Chen-Darmstadt, **Über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Xanthogenierung.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **48**, 47, 1943.)

Bei einer partiellen Xanthogenierung läßt sich der wichtigste Faktor bestimmen, der die Filtrierbarkeit der Viskose bestimmt. Die Reaktionsfähigkeit erweist sich abhängig von der Beschaffenheit der verbliebenen reaktionsträgeren Primärwand. Deren beim Aufschluß oder der Bleiche erfolgter Abbau bestimmt die Löslichkeit des Ganzen. Reaktionsträgen festen Papierzellstoffen kann man durch hydrolytischen oder oxydativen Abbau oder beides gemeinsam die Reaktionsfähigkeit von gut löslichen Kunstfaserzellstoffen verleihen. Während der Polymerisationsgrad nur etwas über die Eigenviskosität des Zellstoffes aussagt, bestimmt die Xanthogenatviskosität die Reaktionsfähigkeit eines Zellstoffes viel vollkommener. Die bei niedrigeren Polymerisationsgraden höhere Festigkeit als die Sulfitzellstoffe aufweisenden Sulfatzellstoffe widerstehen der Xanthogenierung mehr. Um gleiche Reaktionsfähigkeit und Xanthogenatviskosität zu erreichen, muß ihr Polymerisationsgrad viel stärker herabgesetzt werden als bei den Sulfitzellstoffen, da ihre Primärwand sich mehr erhalten hat. Die Bleiche muß deshalb hier verstärkt werden. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Schulz, G. V., und F. Blaschke, **Polymerisationsreaktionen mit explosivem Verlauf.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 740, 1941.)

Nach einer mit konstanter Geschwindigkeit verlaufenden Polymerisation von Metakrylsäuremethylester, die bis zu 8 Stunden dauern kann, erfolgt unter Temperatursteigerung um etwa 90° C ein explosionsartiger Fortschritt. Dieser endet mit dem Verbrauch der Monomeren. Die Verminderung der Wärmeableitung, welche die eintretende Viskositätssteigerung schafft, ist nicht die Ursache des explosiven Verlaufs. Eine Kettenverzweigung ist dafür verantwortlich zu machen. R. E. Lg.

Richter, E. F.-Berlin, **Über die Kriechstromsicherheit von Installationsteilen aus Isolierpreßstoff vom Typ S.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 207, 1942.)

Zur Bestimmung der Kriechstromfestigkeit wird die Zahl der Eintauchungen der zu prüfenden Geräte in eine aus 2 Proz. NaCl und 0,2 Proz. Nekal bestehenden Lösung bis zur Herausbildung eines Kriechweges bestimmt. Die Spannung von 220 V wird an die Metallteile der Proben angeschlossen. Es wurden Drehschalter, Kippschalter, Steckdosen und Glühlampenfassungen 12 verschiedener Firmen untersucht, und zwar standen von dem Muster meist 48 Stück zur Verfügung. Eine Tabelle faßt die gefundenen Werte zusammen, und in den Abbildungen werden einzelne Probestücke mit ihren charakteristischen Kriechwegen gezeigt. Auf Grund der Arbeit wird vorgeschlagen, eine Güteskala der Kriechstromfestigkeit aufzustellen und den zu untersuchenden Gegenständen eine entsprechende Gütezahl zu verleihen. H.-J. Orthmann.

Hauck, K. H.-Berlin, **Einfluß des chemischen Aufbaues von Kunststoffen auf ihre mechanischen Eigenschaften, insbesondere im Gebiet tiefer Temperaturen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 215, 1942.)

Im Bereich von —70 bis +20° C werden der E-Modul, Fließgrenze, Biegefestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Kerbzähigkeit, Formbeständigkeit nach Martens und Wärmefestigkeit nach Vicat von Phenol-Formaldehydharz, Zellulosetriazetat, Polyvinylchlorid und Polystyrol bestimmt. Unter Verwendung von Kraft messenden Verfahren zeigen Phenolgießharze eine Temperaturabhängigkeit ihrer Eigenschaften; jedoch streben die Werte bei steigender Aushärtung einem Endwert zu. Bei arbeitsmessenden Methoden fallen die Werte nach Erreichung eines Maximums wieder ab. Ferner ist die Kerbschlagzähigkeit des ausgehärteten Harzes am größten, während die Temperaturabhängigkeit aller anderen Eigenschaften in diesem Zustande am geringsten ist. Die Messungen am Zellulosetriazetat zeigten, daß sich die Theorie Kuhns, daß die Relaxationszeiten von Zellulose mit verschiedenem Weichmacher bei tiefen Temperaturen gleich sei, nicht bestätigen ließ. Die Untersuchung des Polyvinylchlorids zeigte, daß die mechanischen Eigenschaften der Kettenlänge entsprechen; doch ist dieser Gang nicht linear, da bei bestimmten K-Werten optimale Eigenschaften auftreten. Die Polystyrol-Emulsionspolymerisate zeigen nur im ungewalzten Zustand eine Abhängigkeit der Schlagbiegefestigkeit vom K-Wert. H.-J. Orthmann.

Hemmersbach, J.-Troisdorf, **Toleranzen und Schwindungen der Spritzgußteile, Teil I. Untersuchungen an Trolitul.** (Kunststoffe **32**, 359, 1942.)

Es wird ausführlich über die Versuche berichtet, die zur Aufstellung der VDI-Toleranztafeln für Spritzgußteile geführt haben. Im Verlauf der Untersuchungen wurde erkannt, daß die Hauptursache der Maßabweichungen in den Schwankungen der Schwindung begründet liegen. Die an Hand eines stufenförmigen Spritzkörpers gewonnenen Ergebnisse sind in einer Standardreihe zusammengefaßt, mit deren Hilfe man die zulässige Schwindung für jeden Trolitulmeßkörper ermitteln kann, ohne die notwendigen Toleranzmaße ausrechnen zu müssen. H.-J. Orthmann.

Schwittmann, A.-Bonn, **Werkzeugschonung durch Ermittelung der Druck-Zeitkurven von Kunstharzpreßmassen.** (Kunststoffe **32**, 365, 1942.)

Da bis jetzt die Fließeigenschaften von Kunstharzpreßmassen noch nicht genormt sind, ist es für den Verarbeiter schwierig, bei Lieferantenwechsel ohne größere Versuche die Preßeigenschaften des neuen Harzes zu erkennen. Die Formschäden, die beim Verpressen zu harten Materials entstehen, können dadurch umgangen werden, daß man zunächst einen Probekörper, z. B. einen Becher preßt und von ihm die Druck-Zeitkurve aufnimmt. Aus dieser Kurve kann man das plastische Verhalten klar erkennen und so den Kunststoff seinen Werkstoffeigenschaften gemäß verwenden.

H.-J. Orthmann.

Turnwald, H.-Troisdorf, **Gestaltung und Herstellung von Verpackungsgefäßen aus Kunstharzpreßmassen.** (Kunststoffe **32**, 368, 1942.)

Es werden an Hand von Zeichnungen 32 in der Praxis erprobte Muster für die Herstellung von Preßstoffverpackungsbehältern, wie Bechern und Dosen beschrieben. H.-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Wissenschaftliche Abhandlungen. Von P. Lenard. Bd. I. 349 Seiten, mit 16 Abbildungen. (Leipzig 1942, S. Hirzel.) Preis RM 17.50.

1886 wurde die erste der hier wieder abgedruckten Abhandlungen abgeschlossen. Sie ist nicht veraltet. Dieses Bedeutsambleiben auch für die Gegenwart gilt auch für die anderen Abhandlungen dieses ersten von vier Bänden. Zahlreiche neue Anmerkungen erhöhen den Wert noch wesentlich.

Der Kolloidchemiker findet hier die Messungen der Oberflächenspannung an den Schwingungen fallender Tropfen, später noch nach dem Abreißverfahren. Eng verwoben mit diesen Untersuchungen über die Oberflächenspannung erweisen sich die drei Abhandlungen über Molekularkräfte. Schon beim reinen Wasser ist eine Schichtbildung an der Oberfläche anzunehmen, indem die kleineren Moleküle (z. B. H_2O) des Gemisches in jener Grenze sich anhäufen, während die größeren Komplexe (z. B. H_6O_3) mehr ins Innere gehen. Der zeitliche Verlauf dieser Einstellung, der Einfluß von Elektrolyten und Nichtelektrolyten hierauf hat auch für die Wasserelektrizität (die in der Hauptsache allerdings erst in Bd. 4 behandelt werden soll) ebenfalls große Bedeutung. Aber es ist hier schon so viel die Rede vom Regen und Gewitter, daß auch dieser Band für den Meteorologen und den mit Luftionen arbeitenden Mediziner eine Fundgrube ist, besonders weil man hier Lenard nicht in der von Simpson u. a. versuchten Verzerrung sieht.

Der dritte Abschnitt umfaßt die Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger, in den Lenard die Grundlagen für viele Gebiete der Wissenschaft und Technik geschaffen hat.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Elektrochemisches Praktikum. Von Prof. Dr., Dr. e. h. Erich Müller. Mit einem Begleitwort von Fritz Foerster. 6. veränderte Auflage. 8°. XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Bereits nach 2 Jahren hat sich eine Neuauflage des bekannten Praktikumbuches notwendig gemacht. Es bedarf demnach keines besonderen Hinweises mehr, wie unentbehrlich und beliebt diese Einführung in die experimentelle Technik und die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie an den Hochschulen ist. Der Verfasser hat es verstanden, den Inhalt seiner Lehranweisungen über die lange Zeit seit ihrem ersten Erscheinen laufend dem Fortschritt und Stand des Wissensgebietes anzupassen und entsprechende Ergänzungen einzufügen. Das Buch wird deshalb noch für lange Zeit seine führende Stellung behaupten können.

Die 6. Auflage unterscheidet sich von den vorhergehenden nur wenig, sie ist im wesentlichen — sehr zugunsten der theoretischen Vertiefung der praktisch erarbeiteten Kenntnisse — in ihren erläuternden Abschnitten ergänzt oder erweitert worden: so bei den Aufgaben über das Faradaysche Gesetz, Ionenprodukt des Wassers und die Chloralkali-Elektrolyse.

Für spätere Neuauflagen darf vielleicht der Wunsch wiederholt werden, auch solche Meßmethoden mit aufzunehmen, die in letzter Zeit häufiger Anwendung finden, so vor allem Arbeiten mit der Glaselektrode und grundlegende Messungen zur Frage der Elektrochemie geschmolzener Salze einschließlich ihrer thermodynamischen Auswertung bzw. Gleichgewichtsberechnungen. Derartige Versuche wären besonders geeignet und nützlich für diejenigen Studenten, die nach Ablegung der Vorprüfung ihr Fortgeschrittenen-Praktikum absolvieren.

Schließlich noch ein kleiner Hinweis im Hinblick auf die Erläuterung zur $MgCl_2$-Elektrolyse: wasserfreies $MgCl_2$ wird heute in großem Umfang durch chlorierende Reduktion von Magnesiumoxyd in Gegenwart von Kohle hergestellt, während die angeführten Verfahren (Entwässerung mit Chlorammonium bzw. Entwässerung des Karnallits) stärker in den Hintergrund getreten sind.

Druck und Ausstattung des Buches sind unverändert gut, so daß auch in nächster Zukunft Studenten und Praktikumsleiter mit Freude zu diesem zuverlässigen und vielseitigen Führer und Ratgeber greifen können.

A. Schneider (Stuttgart).

Das Mikroskop. Seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine Anwendung. Von Dr. A. Ehringhaus. Dritte Auflage, Kl. 8°. (Mathematisch-physikalische Bibliothek, Reihe II, Heft 14.) VI, 156 Seiten, mit 83 Abbildungen. (Leipzig 1943, B. G. Teubner.) Preis RM 3.50 kart..

Zur optischen Untersuchung kolloider Substanzen wird das Ultramikroskop gebraucht; von dessen Einrichtungs- und Wirkungsweise handelt eines, von der Bedeutung des Mikroskops in der Kolloidchemie ein Abschnitt eines andern der 15 Kapitel dieser ansprechenden kleinen Schrift, die dem Laien Wesen und kulturelle Bedeutung des Mikroskops zur Anschauung bringen will. Wie überall im Werk, beschränkt sich Verf. an den beiden den Kolloidchemiker angehenden Stellen auf die grundlegenden Dinge; die Benutzung der Spezialliteratur, die übrigens leider nirgends auch nur teilweise angegeben wird, soll nicht entbehrlich gemacht werden. Daß das Büchlein aber den Beifall des Lesers gefunden hat, zeigt sein Erscheinen in 3. Auflage, die von der vorangegangenen kaum verändert, höchstens hinsichtlich des kurzen Kapitels über das Elektronenmikroskop etwas erweitert wurde.

H. Pfeiffer (Bremen).

Berichtigung.

In der Arbeit F. Würstlin: „Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid", Kolloid-Z. **105**, 9 (1943), befindet sich in Tabelle I auf Seite 12 ein Druckfehler. An Stelle der vier Zeilen

Mesamoll		78
Palatinol HS	75,5/24,5	23
Palatinol K	76/24	17
Elaol 3	78/22	15

muß es richtig heißen:

Mesamoll	75,5/24,5	78
Palatinol HS	76/24	23
Palatinol K		17
Elaol 3	78/22	15

Ferner müssen in der 1. und 2. Zeile unterhalb der Tab. I die Worte „Trikresylphosphat und Mesamoll" ersetzt werden durch „Palatinol HS und Elaol 3".

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 104 und 105*) (1943)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**104** oder **105**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Neue Anschauung über das Wesen der bei der Muskelarbeit vor sich gehenden Prozesse. R. **105**, 78
— Problem der Konfigurationsspezifität von Karzinomeiweiß. R. **105**, 78
— Optisches Verhalten der im Eiweiß von Karzinom und seinen Metastasen und dem Muttergewebe enthaltenen Glutaminsäure. R. **105**, 172
Abelin, J., und U. Althaus, Gegensätzlicher Einfluß der Hormone der Nebenniere und der Schilddrüse auf den Glykogenstoffwechsel der Leber. R. **105**, 78
Agahd, K., Luftdurchlässigkeit und Luftdichte. R. **105**, 242
Albers, H., A. Schneider und I. Pohl, Niedermolekularer proteolytischer Wirkstoff des Magensaftes. R. **105**, 172
Althaus, U., s. J. Abelin
Amerongen, G. J. van, und R. Houwink, Wie der Schwefel im vulkanisierten Gummi gebunden ist. R. **104**, 121
Anders, E., s. E. A. Schmidt
Andreasen, A. H. M., Herstellung monodisperser Stoffe. O. **104**, 181
Araki, T., Azetylzellulose. R. **105**, 83
Ardenne, M. v., s. K. Endell
Arndt, K., Korrosion des Zinks im Braunsteinelement. R. **104**, 259
Asbach, H. R., s. W. Demann
Astrup, T. Thrombinwirkung. Eine Enzymreaktion, die unter dem Einfluß der Ionenstärke steht. R. **105**, 170

Balarew, D., und M. Nikolow, Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. O. **104**, 78; Balarew, D. O. **105**, 26
Bálint, P., und M. Bálint, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper: Blutproteine bei akuten fieberhaften Krankheiten. R. **105**, 170
— — Mechanismus der Takata-Reaktion. R. **105**, 170
Bayerle, H., und G. Borger, Trennung der die l- und d, l-Peptidspaltung bewirkenden Enzyme. R. **105**, 243
Bean, K. F. Mc., s. T. R. Bolam
Bena, J., s. J. Dykyj
Bergamini, L., s. G. Favilli
Berger, A., Kolloides Nickelhydroxyd. Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe. O. **104**, 24
Beuttenmüller, E., s. G. Schmid
Beyersdorfer, P., Aventuringlas. R. **104**, 261
Biebl, R., Wirkung der UV.-Strahlen auf die Plasmapermeabilität. R. **105**, 171
Blaschke, F., s. G. V. Schulz
Bleiweis, B. A., Alterung von Regenerativkautschukmischungen. R. **105**, 246
Blow, C. M., Herstellung und Verwendung von positivem Latex. R. **105**, 80
Blum, G., Osmotische Untersuchungen in der Mangrove. R. **104**, 119
Boersch, H., Randbeugung von Elektronen. R. **105**, 75
Bolam, T. R., und K. F. Mc Bean, Einfluß der Gelatine auf die Fällung des Silberchromats. R. **104**, 115
Borger, G., s. H. Bayerle
Borzini, G., s. A. Malquori
Botwinkin, O. K., Der glasartige Zustand. R. **104**, 260
Brajnikoff, B. J., Harze und andere Kunststoffe als Filmbildner: Beherrschung der Polyvinylchlorid-Polymerisation; Industrielle Herstellung von Styrol; Technik der Styrolpolymerisation. R. **105**, 84, 85
Brecht, W., und E. Liebert, Prüfung von Leimungswirkungen bei Papieren. R. **104**, 122
Brenschede, W., Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität. O. **104**, 1
Brock, N., H. Druckrey und W. Loch, Bedeutung verschiedener Substrate für den Stoffwechsel der Gewebe. R. **105**, 244
Broser, W., K. Goldstein und H.-E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer. O. **105**, 131
Brothman, A., und A. P. Weber, Entwurf einer Harnstoffharz-Herstellungsanlage. R. **105**, 84
Bruni, G., Energismus des Kampfers auf Grund der Bewegungsart auf Wasser. R. **105**, 166
Budig, H., Untersuchung der Wasserbindung im Asbest mit Hilfe des thermischen Abbaues. R. **104**, 117

Callendar, H. L., Schlagfestigkeit von Kunstharzen. R. **105**, 84
Carraroli, D., s. S. Recchia
Carrington, J. H., Beschleuniger für Regenerativkautschuk. R. **105**, 173
Coin, L., Die verkieselten Kalke der hohen Brie. R. **104**, 258
Correns, C. W., Stoffwanderungen in der Erdrinde. R. **104**, 117
— E, Abwasserproblem der Zellstoffherstellung. R. **105**, 175
Ctyroky, V., Mit Nd_2O_3, Pr_2O_3 und Selen gefärbte Gläser. R. **105**, 246

Dane, E., Leuchtende oder nichtleuchtende Flamme? R. **104**, 123
Dangeard, P., Protoplasmamodifikationen unter das Fortleben der Zelle gestattenden Bedingungen. R. **105**, 245
Dauphiné, A., Lagerung des Lignins in der pflanzlichen Membran. R. **105**, 245
Davey, W. S., und K. C. Sekar, Bewertung von Kremungsmitteln. R. **105**, 80
Dawihl, W., und J. Hinnüber, Aufbau der Hartmetallegierungen. O. **104**, 233
Daynes, H. A., Abhängigkeit der Wasseradsorption des Hartgummis von der Art des verwendeten Kautschuks und der Vulkanisationsweise. R. **105**, 174

*) Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.

Dekowski, N., Die Erzführung der Grube „Gottes Segen" in Wiesloch (Baden). R. **104**, 258.
Demann, W., und H. R. Asbach, Viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoff-Gemischen, insbesondere von Heizölen. R. **105**, 168
Dermelj, M., s. M. Samec
Deuschle, G., W. Kling und G. Simon, Das Ce-Es-Verfahren zum Bleichen von Baumwoll- und Baumwoll-Zellwollmischwaren. R. **105**, 81
Diczfalusy, E., Umaminierung durch Bakterienzellen. R. **105**, 169
Dierichs, A., Entphenolung von Industrieabwässern u. -ölen nach dem Phenosolvan-Verfahren. R. **105**, 81
Dillenius, H., Umsetzung von Zellulosen mit Formaldehyd. R. **104**, 121
Dittmar, C., Bedeutung der Nukleinsäuren für das Wachstum und die Eiweißsynthese der Zelle. R. **105**, 172
Dobrowsky, A., Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und Diffusionsversuche an Kieselgelen: Theorie des Modells und Anwendung auf die Diffusion im unendlichen Raum. O. **104**, 87; Diffusion in begrenzten Räumen bei anfänglich konstanter Konzentration. O. **105**, 36; bei anfangs örtlich verschiedener Konzentration. O. **105**, 149
Döhle, W., s. H. Staudinger
Dröscher, Th., s. A. Küntzel
Druckrey, H., s. N. Brock
Dufraisse, Ch., und J. Houpillart, Bestimmung von Beschleunigern im Kautschuk mit Hilfe der UV.-Spektrographie. R. **105**, 79
Dühmke, M., Reflexionsmessungen an Rhodiumschichten im kurzwelligen ultraroten Spektralgebiet. R. **105**, 74
Dunken, H., Absolutbestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen nach der Tropfengewichtsmethode. R. **104**, 117
Dyckerhoff, H., und R. Marx, Entstehung des aktiven Thrombins. R. **105**, 76
Dykyj, J., und J. Bena, Elektrochemie der Stärkekörner: Kationenaustausch an Kartoffelstärkekörnern. O. **104**, 106

Ehrenberg, L., und G. Östergren, Experimentelle Studien über Kern- u. Zellteilung. R. **104**, 118
Ehringhaus, A., Das Mikroskop. B. **105**, 248
Eisenbarth, H., Der Weg zur heutigen Staubmaske. R. **104**, 123
Eisenkolb, F., Verwendbarkeit von Walzzunder für metallkeramische Zwecke. O. **104**, 236
Elöd, E., und Th. Schachowskoy, Einwirkung von Säuren und Farbsäuren auf Superpolyamide. R. **104**, 115
Endell, K., und M. v. Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop. O. **104**, 223
Engel, A., s. E. Raub
Engelhardt, A., Sicherung des Bestandes an Blut und Erythrozyten und ihre Beeinflussung durch isotonische Blutersatzmittel. R. **105**, 244
Eriksson, S., Einwirkung des Frostes auf die Struktur der Lehm- und Tonböden. R. **104**, 258

Faessler, A., Der metamikte Zustand. R. **104**, 118
Favilli, G., und L. Bergamini, Reinigung des mucinolytischen Enzyms des Hodens. R. **105**, 171
Fehr, A., Die Fettembolie. R. **104**, 119
Feitknecht, W., Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze. R. **104**, 117
Fetz, H., Kathodenzerstäubung bei schiefem Aufprall der Ionen. R. **104**, 256
Fiala, S., Art der Einwirkung des Formaldehyds auf die Eiweißkörper. R. **105**, 242
Fink, C. G., Der kolloide Zwischenzustand bei der Bildung von Gold- und Platinionen. R. **104**, 256
Fischbeck, K., s. A. Schmidt
Fischer, P., und F. Kempke, Die Lederaustauschstoffe. B. **105**, 88
Foëx, M., Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit in Wasser von Gläsern des Systems B_2O_3–Na_2O. R. **105**, 246
Fonio, A., Beobachtungen über den Gerinnungsvorgang im Dunkelfeld am unterkühlten Blutplasma. R. **105**, 79
Frey-Wyssling, A., Zellwände mit Röhrentextur. R. **104**, 118
— und H. Speich, Durchdringbarkeit der Zellulosefasern. R. **105**, 82
Fricke, R., Begriff „Teilchen". R. **105**, 242
Friederich, H., Luminiszenzuntersuchungen an kristallinen und an glasigen Verbindungen aus dem System Zinkoxyd—Borsäure. R. **104**, 120
Fritsch, E., Wassereintrittsöffnungen bei Hülsenfrüchten und Getreidekörnern. R. **104**, 123
Frosch, E., Dielektrizitätskonstanten höherer Alkohole am Erstarrungspunkt. R. **105**, 166

Gabel, H. W., s. K. A. Zöhrer
Gastrow, H., Spritzgußformen mit Abstreifplatte. R. **104**, 125
— Spritzgußformen für tiefe Teile. R. **104**, 262
Gee, G., Molekulargewichte von Kautschuk und verwandter Stoffe. Berichtigung. Mizellartheorie der Kautschukstruktur. R. **105**, 80
— und L. R. G. Treloar, Reaktionen zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten: Thermodynamische Untersuchung des Systems Kautschuk—Benzol. R. **105**, 174
Geselle, P., s. P. L. Günther
Gibello, H., Anwendung der Kolloidchemie in der Kunststoffindustrie. R. **104**, 124
Ginzel, Sonderpeche. R. **104**, 261
Glaser, W., Elektronenoptische Abbildung bei gestörter Rotationssymmetrie. R. **105**, 168
Goin, A., Kunstharze, die das Radikal Vinyl enthalten. R. **104**, 125
Goldstein, K., s. W. Broser
Goppel, M. A., und A. van Rossem, Röntgenuntersuchung des Kalandereffektes in Kautschukfolien. R. **105**, 173
Gough, V. E., und D. Parkinson, Dunlop-Kautschukermüdungsprobe. R. **105**, 246
Graefe, H., s. E. Haagen
Grafe, R., Oberflächenenergie und Koordinationszahl. R. **105**, 166
Grant, J., Lignin, ein Kunstharzrohstoff aus Holz. R. **105**, 83
Graßl, J., s. G. Wick
Graßmann, I., s. E. O. K. Verstraete
Groebe, F., s. W. Wiederholt
Große, L., Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von Schmieröldestillaten. R. **104**, 122
Grüning, W., s. E. Wöhlisch
Günther, P. L., P. Geselle und T. H. Rebentisch, Diamantproblem. R. **105**, 169
Güntherschulze, A., Kathodenzerstäubung: Primäre Verdampfung des Cu. R. **104**, 255, 256; Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. R. **104**, 256

Haagen, E., und H. Graefe, Herstellung lebender Trockenimpfstoffe. R. **105**, 175
Hadorn, H., s. H. Nitschmann
Hagenguth, K., s. E. Pfankuch
Hahn, L., und A. Tiselius, Einfache Apparatur für präparative Elektrophorese. R. **105**, 169
— s. a. A. Tiselius
Haller, R., Aufklärung von Färbevorgängen. O. **105**, 147
Halls, E. E., Metallschutz durch Kunstharzfolien und -filme. R. **104**, 262
— Polyvinylazetat-Klebstoffe. R. **105**, 84
Hauck, K. H., Einfluß des chemischen Aufbaues von Kunststoffen auf ihre mechanischen Eigenschaften, insbesondere im Gebiet tiefer Temperaturen. R. **105**, 247
Hedin, R., s. J. A. Hedvall
Hedvall, J. A., und R. Hedin, Bedeutung der Oberflächenart für die Geschwindigkeit von Oxydationsprozessen und thermischen Zerfallsprozessen fester Stoffe. R. **105**, 241
— und A. Lundberg, Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben. O. **104**, 198
Heidenström, N., s. N. G. Norderson
Heinrichs, M., s. W. v. Nitzsch
Helbig, E., u. H. Pimishofer, Der Abquetschrand bei Preßwerkzeugen. R. **104**, 262
Hemmersbach, J., Toleranzen und Schwindungen der Spritzgußteile: Untersuchungen an Trolitul. R. **105**, 247
Hennig, W., s. G. F. Hüttig
Herbig, W., Verwendung von Emulsionsanstrichen. R. **105**, 241
Hermans, P. H., J. J. Hermans und v. Vermaas, Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen: Allgemeines. O. **105**, 199
Heß, K., und K. E. Heumann, Feinvermahlung verholzter Zellwände und Reaktionsfähigkeit des Lignins mit Hydrazin. R. **104**, 122
— und H. Kiessing, Feinstruktur der Polyamidfasern. R. **104**, 115
Hesse, G., und B. Tschachotin, Adsorptionsanalyse von Gasen und Dämpfen. R. **104**, 257
Heumann, K. E., s. K. Heß
Hinnüber, J., s. W. Dawihl
Hobohm, K. O., s. G. Pyl
Hodson, W. F., Verwendung von Regenerativkautschuk. R. **105**, 246
Hofmann, U., Die Formel der Graphitsäure. O. **104**, 112
— s. a. A. Ragoss
Höll, K., Wasseruntersuchungen. B. **104**, 128
Holm, R., Physik der Sintermetallkontakte. O. **104**, 231
Holst, R., s. A. Ragoss
Hopf, L., Schwierigkeiten beim Netzen in der kalten Jahreszeit. R. **104**, 123
Hoepfner, H., Strukturviskosität und Schaumvermögen des menschlichen Speichels. O. **105**, 216
Hotop, W., s. R. Kieffer
Houpillart, J., s. Ch. Dufraisse
Houwink, R., Chemie und Technologie der Kunststoffe. B. **104**, 125
— R. Nitsche, W. Röhrs und W. Werner, Der Preßstoffnormstab. R. **105**, 82
Hoyer, H., Wasserstoffbrücken. R. **105**, 166
Hurd, Ch. B., und L. W. Thompson, Kieselsäuregele. R. **104**, 115
Hurka, W., Chemisches Praktikum für Mediziner. B. **104**, 127
— Normale und pathologische Serumeiweißkörper. Studien im Ultraviolett. R. **105**, 76
— Relationen einwertiger Ionen im Harn und Blut: Relation zwischen Na, K und Cl im Harn bei Schädigungen des Herzens, der Niere und der Leber; Mikroanalytische Bestimmung der Summe Na und K im Harn und Blut. R. **105**, 244
Hüttig, G. F., Systematik der Aggregatzustände. O. **104**, 161
— Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → A B starr. (Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.) O. **104**, 189
— und W. Hennig, Frittungsverlauf in Bleipulvern, verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen. R. **105**, 173

Jaumann, A., Lufthaltung künstlicher Faserstoffe. R. **104**, 121
Jayme, G., und Kuo-fu-Chen, Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Xanthogenierung. R. **105**, 247
Jebsen-Marwedel, H., Blasenförmige Gasausscheidung sulfathaltiger Glasschmelzen. R. **104**, 120
Jensen, A. T., Konkremente der Harnwege. R. **105**, 245
Jirgensons, B., Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung. R. **104**, 114; **105**, 75
Jirovec, O., Physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften von Germanin (Bayer 205). R. **105**, 168
Johnson, J., Chemische Inaktivierung und die Reaktivierung eines Pflanzenvirus. R. **104**, 119

Kainer, F. (Krczil), Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe. P. B. **104**, 129
Kappeler, E., Apparat zur Messung des Reflexionsvermögens. R. **105**, 168
Kappler, E., Sichtbarmachung von Dichteschwankungen. R. **105**, 75
Karschulin, M., und Z. Tulja, Periodische Reaktionen der Amalgame. R. **104**, 255
Kasper, W., s. F. A. Meyer
Kech, H., s. K. Thinius
Keidel, E., Herstellung von Künstlerfarben. R. **104**, 121
Kempke, F., s. P. Fischer
Kersten, M., Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität. R. **104**, 257
Kieffer, R., und W. Hotop, Vergleich der Eigenschaften gesinterter und geschmolzener Metalle und Metallegierungen. O. **104**, 208
— — Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe. B. **104**, 263
Kieser, A. J., Handbuch der chemisch-technischen Apparate, maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe. B. **105**, 176
Kiessing, H., s. K. Heß
Klant, H., Ausrüstung einer Kunststoffwerkstatt für die Verarbeitung von Vinidur und Oppanol. R. **104**, 262
Klatt, W., Schnellmethode zur Eignungsprüfung reinen Aluminiumoxydpulvers für die Elektronenröhren-Fertigung. R. **104**, 257
Kleine, J., Probleme auf dem Gebiet der Zellwolle. R. **105**, 81
— Vollsynthetische Fasern und Borsten. R. **105**, 83

Klemm, W., Neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie. R. **104**, 257
Kling, W., s. G. Deutschle
Knake, E., Bemerkungen zu Lettrés Theorie über die Bedeutung körpereigener Mitosegifte für den Wachstumsprozeß. R. **105**, 172
Koch, K. M., Neuer Versuch zur Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes und die „Keim"-Theorie der Supraleitung. R. **105**, 74
— Der Zwischenzustand: normal—supraleitend. O. **105**, 89
— Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes und die „Keim"-Theorie der Supraleitung. R. **105**, 173
— L., Schutz der Feinzinklegierungen vor interkristalliner Korrosion durch galvanische Verzinkung. R. **104**, 259
— P.-A., Anwendung der Mikroskopie bei der Untersuchung von Faserstoffen. R. **105**, 82
Kohlschütter, H. W., und H. Schifferdecker, Chemie der α-Fe_2O_3-Farben. R. **104**, 261
Koller, R., Salz, Rauch und Fleisch. B. **104**, 129
Kommerell, B., Gallensteinentstehung vom Standpunkt der Röntgenologie. R. **104**, 119
Koyenuma, N., Theorie der biologischen Strahlenwirkung. R. **105**, 244
Krannich, W., Schulung in der Vinidur- und Oppanolverarbeitung. R. **104**, 125
Kraus, A., Nitrozelluloselacke für besondere Verwendungszwecke. R. **105**, 82
Krause, F., und H. Mahl, Übermikroskopische Oberflächenabbildung medizinisch-biologischer Objekte nach dem Abdruckverfahren. O. **105**, 53
Krczil, F., s. Kainer
Krüger, D., und F. Oberlies, Struktur und Farbreaktion des Montmorillonits. R. **105**, 76
— H.-E., s. W. Broser
Kuhn, W., und K. Ryffel, Herstellung konzentrierter Lösungen aus verdünnten durch bloße Membranwirkung. R. **105**, 78
Kühn, A., Ausprägung organischer Formen in verschiedenen Dimensionen und Grundfragen der Entwicklungsphysiologie. R. **105**, 245
Küntzel, A., Gerbereichemisches Taschenbuch. B. 105, 175
— und Th. Dröscher, Reaktion zwischen Chromsalzen und Eiweißkörpern. R. **105**, 243
Kuo-fu-Chen, s. G. Jayme
Küster, E., Erzeugung von Artefakten durch Silbernitratbehandlung pflanzlicher Gewebe, insbesondere der Epidermis. R. **104**, 123

Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. B. **104**, 127
Lebadew, A. A., Struktur von Gläsern nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse und optische Eigenschaften. R. **104**, 120
Le Bras, J., Verwendung des Wortes „Kautschuk". R. 104, 261
Lehmann, E., Chemische und histologische Studien bei der Einwirkung von NH_3 auf Menschenhaar. R. **105**, 81
— H., Keramische Rohstoff-Fragen der Gegenwart. R. **104**, 260
Lemke, O., Asbestose und Lungenkrebs. R. **104**, 259
Lenard, P., Wissenschaftl. Abhandlungen. B. **105**, 248
Lepeschkin, W. W., Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas: Anteil des Tyndall- u. Plotnikow-Effekts an der Streuung der Gewebe und Schätzung des Molekulargewichts ihrer Vitaide. R. **105**, 77
— Molekulargewichte hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen. O. **105**, 141
Lepeschkin, W. W., Hochmolekulare Polymerisation niedermolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen. O. **105**, 144
— Longitudinale Streuung ultraroter Strahlen und Molekulargewicht bei hoch- und niedermolekularen Substanzen. O. **105**, 205
Lewis, J., Verarbeitung von Regenerativkautschuk. R. **105**, 173
Liesegang, R. E., Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen. O. **105**, 98
Linke, F., Kondensationskerne, im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht. R. **104**, 259
Liebert, E., Wirkungsvergleich von Papierleinen. R. **105**, 81
— s. a. W. Brecht
Loch, W., s. N. Brock
Long, Ch. F., Tabakstaub und die menschliche Lunge. R. **104**, 120
Lowman, A., Chromatographische Analyse in der Umkehrung. R. **105**, 242
Lucentini, R., und A. Picozzi, Analyse der Kriegsseifen. R. **105**, 81
Lundberg, A., s. J. A. Hedvall

Macovski, E., und G. Stan, Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen: Prüfung der Vergiftungsgleichung $c(\tau - \tau_0) = K$ an der Oxalsäurepenetration durch die Cellophanmembran; Prüfung einiger Vergiftungsgleichungen an der KCl-Penetration durch die Cellophanmembran. R. **105**, 242, 243
Mahl, H., s. F. Krause
Malquori, A., und G. Borzini, Kupferbentonit als Schädlingsbekämpfungsmittel. R. **104**, 261
Marotta, D., Die Begründer der italienischen Schule der Chemie. R. **104**, 257
Marschall, A., Löslichkeitsuntersuchungen an Zellulosen. R. **105**, 81
Marx, R., s. H. Dyckerhoff
— Th., und G. Wehner, Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur von $Mg(OH)_2$. O. **105**, 226
Maschmann, E., Tierische Peptidasen: d-Leuzylglyzin-, Glyzyl-d-leuzin und Glyzyl-d-alaninspaltende Peptidasen. R. **105**, 77; Einfluß der Trocknung von Organen, Geweben und Zellen auf ihre Peptidasen. l- und d-Peptidasen von Organen und des Blutserums normaler sarkomresistenter, sarkomatöser und spontan geheilter Ratten und des Jensen-Sarkoms. R. **105**, 169, 170
Matthes, A., Grundlagen einer viskosimetrischen Polymerisationsgrad-Bestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung. R. **105**, 166
Maxim, I. A., Versüßung eines Salzsees. R. **104**, 117
Mazza, F. P., und C. Migliardi, Absorptionsspektrum und Löslichkeit von 3—4 Benzpyren in Blutserum und Wirkung von Röntgenstrahlen auf dessen Lösungen. R. **105**, 172
Mecklenburg, W., Das elektrostatische Emissions-Übermikroskop. R. **104**, 257
Mehdorn, K., Verarbeitungseigenschaften härtbarer Kunstharzmassen. R. **104**, 124
Meidinger, W., Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatine-Emulsionen: Abhängigkeit von Temperatur und Intensität. R. **104**, 261

Melnikov, A. I., s. G. A. Patrikeev
Meyer, F. A., und W. Kasper, Die Aluminiumlunge. R. **104**, 119
— K. A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1941—1942 (Staub, Rauch, Nebel). S. R. **105**, 71, 160
Miescher, G., Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zur Frage der Penetration fluoreszierender Stoffe in die Haut. R. **104**, 119
Migliardi, C., s. F. P. Mazza
Mittasch, A., Entwicklungsgeschichte der Carbonylmetalle. O. **104**, 139
Möglich, F., und R. Rompe, Hedvallsche Störstellenwanderung. R. **104**, 257
Mönch, E., Herstellung von Modellen für die Spannungsoptik. R. **104**, 116
Mosebach, G., Stoffwechselveränderungen in den Schwellgeweben einiger Turgeszenz-Schleudermechanismen. R. **105**, 169
Mosig, A., Pharmakognosie. B. **104**, 128; **105**, 88
Müller, E., Elektrochemisches Praktikum. B. **105**, 248
— F. H., Einfache Schnellbestimmungsmethode der maximalen Wasseraufnahme von Stoffen, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben. O. **105**, 16
Münster, A., Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen. O. **105**, 1
Münzel, K., Pharmazeutische Emulgatoren für innerlichen Gebrauch. R. **105**, 81
Münzinger, W. M., Wasserbeständigkeit von Kunstleder. R. **104**, 121
Myrbäck, K., Enzymatischer Abbau der Stärke und Bau der Stärkemakromoleküle. R. **104**, 123

Neale, A. E. T., s. F. D. Twiss
Neuhaus, A., Anomale Mischbarkeit organischer Substanzen. R. **105**, 75
Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. B. **104**, 128
Nikolow, M., s. D. Balarew
Nilsson, R., Organisierung der biochemischen Wirkstoffe in der Zelle. R. **105**, 78
Nitsche, R., s. R. Houwink
Nitschmann, H., und H. Hadorn, Umsetzung des Kaseins mit Formaldehyd. R. **105**, 246
Nitzsch, W. v., und M. Heinrichs, Analysenmethode zur Charakterisierung der wichtigsten Fruchtbarkeitseigenschaften der Böden. O. **103**, 246.
Norderson, N. G., und N. Heidenström, Intravitale phagozytäre Wirkung auf chinesische Tusche nach der Verabreichung von Sulfapyridin. R. **104**, 119
Nouhuys, H. L. van, Bestimmung der Plastizität unvulkanisierten Kautschuks mit Hilfe eines planparallelen Plattenplastometers. R. **105**, 173
Nylén, P., und N. Wigren, Einführung in die Stöchiometrie. B. **104**, 264
Nyström, H., Phenol-Carbamid-Kondensationsprodukte und Bildung von Cumarazonen. R. **104**, 124

Oberlies, F., s. D. Krüger
Östergren, G., s. L. Ehrenberg
Ostwald, Wo., Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge. O. **104**, 137
— Bodenkörperregel bei der Entstehung kolloider Lösungen durch Peptisation. R. **105**, 75

Pace, D. M., Wirkungen von Natrium und Kalium auf metabole Vorgänge an Chilomonas paramaecium. R. **104**, 119
Parkinson, D., s. V. E. Gough
Patrikeev, G. A., und A. I. Melnikov, Zerreißfestigkeit von Kautschukmischungen. R. **105**, 174, 246, 247
Petrová, J., Einfluß der α-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle. R. **105**, 245
Pfaff, W., Grundlagen und Ergebnisse meiner bisherigen Therapieforschung der Tuberkulose. R. **104**, 119
Pfankuch, E., und K. Hagenguth, Polarographische Untersuchungen über die Bindung von Schwermetallen an Proteine und Virusproteine. R. **104**, 258
— und F. Piekenbrock, Spaltung von Virusproteinen der Tabakmosaikgruppe. R. **105**, 244
Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung pflanzlicher Chloroplasten. O. **104**, 57
Pfriem, H., Thermische Dämpfung von Schallwellen in staub- und nebelhaltiger Luft. R. **104**, 120
Picozzi, A., s. R. Lucentini
Piekenbrock, F., s. E. Pfankuch
Pimishofer, H., s. E. Helbig
Piontelli, R., Wirkung des Antimons als Inhibitor der Lösung des Eisens in den Säuren. R. **104**, 260
Polaczek-Wittek, A. v., s. E. Raub
Prausnitz, P. H., Poröses Glas. O. **104**, 246
Pyl, G., und K. O. Hohohm, Wirkungsweise von Virus-Adsorbatimpfstoffen. O. **103**, 252

Quartaroli, A., Kombinierte Wirkung von Wasser und Luft auf metallisches Kupfer und Bildung von Schutzfilmen für Kupfer. R. **104**, 260

Ragoss, A., U. Hofmann und R. Holst, Graphitierung von Thermax-Ruß. O. **105**, 118
Ranzi, S., Analogie zwischen der Wirkung von Vitalfarbstoffen und NaCNS auf Phänomene der Embryonalentwicklung. R. **105**, 244
Rath, J., Ein altperuanisches Batikmuster. R. **104**, 121
Raub, E., und A. Engel, Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge. R. **104**, 120
— und A. v. Polaczek-Wittek, Anlaufen von Silber-Kupfer-Legierungen. R. **104**, 255
Recchia, S., und D. Carraroli, Schnellmethode für Schwefelbestimmung im Gummi. R. **105**, 79
Redfarn, C. A., Chemische Struktur von Kunstharzen. R. **105**, 84
— Härtbare Phenolharze. R. **105**, 84
Reich, H., R. v. Zwerger, Taschenbuch der angewandten Geophysik. B. **104**, 263
Rein, H., Physiologie als Ausgangs- und Auswirkungsgebiet des J. R. Mayerschen Energiegesetzes. R. **105**, 172
Rennerfelt, E., Zuwachs einiger Torulopsidaceen in Nährböden und Flüssigkeiten verschiedenen osmotischen Wertes. R. **105**, 245
Reumuth, H., Mikromorphologische Beobachtungen an altperuanischen Geweben. R. **104**, 121
Richter, E. F., Kriechstromsicherheit von Installationsteilen aus Isolierpreßstoff vom Typ S. R. **105**, 247
Riechers, K., Kunststoffe im Flugzeugbau; Entwicklung und Anwendung in Amerika und England. R. **104**, 124
Riemann, W., Aufnahmen von Elektronenlawinen in der Nebelkammer. R. **105**, 75
Rögener, H., Interferenzanordnung zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten. O. **105**, 110
Rohrbach, R., s. E. Wöhlisch
Rompe, R., s. F. Möglich
Rossem, A. van, s. M. A. Goppel
Ruge, U., Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze. B. **104**, 128

Rüger, H., s. H. Wurm
Runkel, R., Vorhydrolyse von Holz und anderen Pflanzenstoffen zur Gewinnung von veredeltem Zellstoff und Nebenprodukten. R. **105**, 81
Ruska, E., Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und ihre Veränderung mit der optischen Einstellung. O. **105**, 43
Ruyssen, R., und J. Boone-van den Haute, Einfluß hydrophiler Kolloide auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Bariumsulfats. R. **104**, 115
Ryffel, K., s. W. Kuhn

Salazar, A. L., Die roten Blutkörperchen, behandelt nach der Methode mit Tannin-Eisen. Chock-Reaktion; Pseudostrukturen; Pseudomembranen. R. **104**, 124
Samec, M., und M. Dermelj, Ursachen der Unterschiede der sauren Hydrolyse der Stärkestoffe. R. **105**, 80
Sauerwald, F., Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern, besonders die Realstruktur ihrer Oberflächen. O. **104**, 144
Schachowskoy, Th., s. E. Elöd
Scheele, W., Rheometrie organischer Gläser. O. **105**, 209
Scheiber, J., Chemie und Technologie der künstlichen Harze. B. **105**, 85
Schiebe, G., Der Chemie-Facharbeiter, B. **105**, 88
Schifferdecker, H., s. H. W. Kohlschütter
Schikore, W., s. E. Tiede
Schiltzer, G., s. G. Zeidler
Schmid, G., und E. Beuttenmüller, Ultraschallbeitrag zur Frage der Biegsamkeit der Makromoleküle. R. **105**, 241
Schmidt, A., und K. Fischbeck, Die industrielle Chemie und ihre Bedeutung im Weltbild. B. **104**, 263
— E. A., und E. Anders, Fehlerquellen bei der Wasserbestimmung. R. **105**, 168
— R., Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. B. **105**, 86
— R. W., Wachstums- und Abbauformen von Wolframkristallen, insbesondere über den Gleichstromeffekt. R. **104**, 259
— W. J., Neuere polarisationsoptische Arbeiten in der Biologie. R. **105**, 77
Schneider, A., s. H. Albers
— W., s. R. Vieweg
Schneiderhöhn, H., Mineraleinschlüsse in Erzmineralien. R. **104**, 258
Schönleber, K., Zerstörender Einfluß von Mikroorganismen auf verschiedenartig gelagerte künstliche Fasern. R. **105**, 175
Schramm, G., Spaltung des Tabakmosaikvirus in niedermolekulare Proteine und Rückbildung hochmolekularen Proteins an den Spaltstücken. R. **105**, 244
Schröter, G.-A., Einwirkung von Metallkarbonylen auf den Verlauf der Alkalizellulosereife. O. **105**, 223
Schulz, G. V., und F. Blaschke, Polymerisationsreaktionen mit explosivem Verlauf. R. **105**, 247
Schuster, H., s. G. Zeidler
Schütz, H , s. M. v. Stackelberg
Schwab, G.-M., und E. Schwab-Agallidis, Kinetik der Umfällung. O. **104**, 67
Schwarz, R., Kohlenstoff und Silizium. Vergleich. R. **104**, 116
Schwarzenbach, G., Allgemeine und anorganische Chemie. B. **104**, 127
Schweinitz, H. D. v., und G. Wassermann, Korrosionsschutz von Zink mit metallisch blanker Oberfläche. R. **104**, 259
Schwenkenbecher, W., Veränderungen der Serumkolloide von Tuberkulosekranken und ihre Beeinflußbarkeit durch Kalziumthiosulfat. Nephelometrische Untersuchungen. R. **105**, 171
Schwittmann, A., Werkzeugschonung durch Ermittelung der Druck-Zeitkurven von Kunstharzpreßmassen. R. **105**, 247
Sedlatschek, K., Das kalalytische Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes. O. **104**, 203
— Pulvermetallurgie. S. R. **104**, 254
Seeliger, R., Theorie der Kathodenzerstäubung. R. **104**, 256
Sekar, K. C., s. W. S. Davey
Silverman, W. B., Oberflächenspannung von Glas und seine Wirkung auf Schlieren. R. **105**, 246
Sjölin, St., Einwirkung von Salizylsäure auf monomolekulare Lipoidschichten. R. **105**, 242
Skaupy, F., Die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik. O. **104**, 142
— Metallkeramik. B. **104**, 262
Smekal, A., Molekularbau des Glaszustandes. R. **104**, 116
Sommerfeld, A., Vorlesungen über theoretische Physik. B. **104**, 127
Speich, H., s. A. Frey-Wyssling
Spek, J., Optische Methode zum Nachweis von Lipoiden in der lebenden Zelle. R. **105**, 171
Stackelberg, M. v., und H. Schütz, Quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse. O. **105**, 20
Stafford, W. E., Alterung und Normung von Regenerativkautschuk. R. **105**, 173
Stan, G., s. E. Macovski
Staudinger, H., Charakterisierung von Lösungen organischer Stoffe durch die Viskosität. R. **104**, 116
— und W. Döhle, Inklusionszellulosen. R. **104**, 114
— — und O. Heick, Topochemische Reaktionen der Zellulose. R. **104**, 114
— und H.-J. Staudinger, Halogenderivate der Kautschukkohlenwasserstoffe. R. **104**, 121
Steigmann, A., Photographische Emulsionen als kennzeichnendes Reagens auf Quecksilber- oder Kupferspuren. R. **104**, 121
Steinke, E. G., Anleitung und Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum. B. **105**, 176
Stenher, O., und E. Wilberg, Ein nichtflüchtiger polymerer Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ und einige flüchtige Verbindungen des monomeren AlH_3. R. **104**, 257
Stephens, H. P., Kautschuk-Photogele. R. **105**, 80
Stöckly, J. J., Lösungszustand der Viskose. O. **105**, 190
Stranski, I. N., Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkristalle. R. **105**, 76
Straub, J., Chromosomenstruktur. R. **105**, 172
Straubel, R., Geometrie der Kugelpackungen. O. **104**, 167; **105**, 227
Suter, H., Strömen des Blutes in Kapillaren. R. **105**, 244
Sybel, H. v., Lebensmitteltrocknung. R. **104**, 123
Sylvén, B., Vorkommen hochmolekularer Esterschwefelsäuren im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration. R. **105**, 245

Tamamushi, B., Aufbau thixotroper Substanzen. R. **104**, 116
Tavasci, B., Hydratation des gebrannten Gipses. R. **104**, 260
Teodorescu, C. C., Quellen des Zementmörtels. O. **105**, 124

Thiele, H., Die Formel der Graphitsäure. O. **104**, 114
Thiessen, P. A., Ursachen des Dichroismus kolloider Metalle. R. **105**, 167
Tiede, E., und W. Schikore, Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie. R. **105**, 168
Thinius, K., und H. Kech, Beeinflussung der Viskosität von Nitrozelluloselösungen durch Temperaturerhöhung. R. **105**, 79
Tiselius, A., Adsorptionsanalyse. **105**, 101
— s. a. L. Hahn
— und L. Hahn, Adsorptionsanalyse: Trennungen von Abbauprodukten der Stärke. **105**, 177
Thompson, L. W., s. Ch. B. Hurd
Tobel, G. zum, und F. Vogel, Formaldehydbestimmung an formalinbehandelten Geweben. R. **105**, 81
Treloar, L. R. G., s. G. Gee
Tschachotin, B., s. G. Hesse
Tulja, Z., s. M. Karschulin
Turnwald, H., Gestaltung und Herstellung von Verpackungsgefäßen aus Kunstharzpreßmassen. R. **105**, 248
Twiss, F. D., A. E. T. Neale und R. W. Hale, Bildung von Kautschukfüllstoffen innerhalb der Mizelle. R. **105** 174

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua: Hysterese in rheonomen Systemen. O. **105**, 182

Verstraete, E. O. K., Löslichkeitsanomalien und neuer Typus der Bodenkörperregel. O. **104**, 96
— Ionenaustausch an kolloidem Schwefel. R. **104**, 115
— und I. Graßmann, Diffusionskonstante und Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin). O. **105**, 114
Viehweg, R., und W. Schneider, Richtungsabhängige Wärmeausdehnung geschichteter Kunststoffe. R. **105**, 83
Vogel, F., s. G. zum Tobel
Voß, K., Korrosionsschutz auf Zink und Zinklagerungen durch nichtmetallische anorganische Deckschichten. R. **104**, 259

Wagner, H., Taschenbuch des chemischen Bautenschutzes. B. **104**, 264
Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen: Viskositätsmessungen am System Bitumen—Mineralpulver. O. **104**, 38; Einfluß verschiedener bituminöser Dispensionsmittel. O. **105**, 38
Warburton-Brown, D., Biegefestigkeit von Phenol-Formaldehydharzen. R. **105**, 85
Wartiovaara, V., Temperaturabhängigkeit der Protoplasmapermeabilität. R. **105**, 169
Wassermann, G., s. H. D. v. Schweinitz
Wattenberg, H., Chemie des Meerwassers. R. **105**, 242
Weber, A. P., s. A. Brothman
— E., Optik und Struktur der Pflanzenwachse. R. **105**, 171
Wehner, G., s. Th. Marx
Weitnauer, H., s. E. Wöhlisch
Wenz, W., Paläontologie im Dienste der Erschließung der Erdöllagerstätten. R. **105**, 169
Weprek, B., Anwendungsmöglichkeiten zweiseitig wirkender Pressen. R. **105**, 85
— H., Vermessung der Werkzeichnungen für Kunststoffpreßformen und Spritzpreßformen. R. **104**, 262
— P., Einlagen in Preß- und Spritzwerkzeugen. R. **104**, 125
Westhead, J., Füllmittel für Regenerativkautschuk. R. **105**, 173
Weygand, C., Daniel Vorländer. R. **105**, 166
Weyl, R., Entglasungs- und Bewegungsbilder an Quarzporphyren des Schwarzwaldes. R. **104**, 258
Wick, G., und J. Graßl, Igelit PCU-Pasten und ihre Verarbeitung. R. **104**, 125
Wiederholt, W., Korrosion von Metallen durch Bestandteile von Kunstharz-Preßstoffen. R. **105**, 175
— und F. Groebe, Korrosion von Metallen durch Bestandteile von Kunstharzpreßstoffen. R. **104**, 125
Wieland, T., und L. Wirth, Quantitative Trennung von Asparaginsäure und Glutaminsäure mit der sauren Aluminiumoxydsäule. R. **105**, 166
Wiesenberger, E., Organische Basenaustauscher in der mikrochemischen Analyse. R. **105**, 75
Wigren, N., s. P. Nylén
Wilberg, E., s. O. Stenher
Winkler, H. G. F., Thixotropie des Montmorillonits. O. **105**, 29
Wirth, L., s. T. Wieland
Wöhlisch, E., H. Weitnauer, W. Grüning und R. Rohrbach, Thermodynamische Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität. O. **104**, 14
Wolf, F., Gewitter und seine Entladungsformen. R. **105**, 76
— K. L., Theoretische Chemie. B. **105**, 176
— L., Grundlagen der technischen Schmierung. R. **104**, 115
Wolff, F. v., Stoff und Zustand im Innern der Erde. R. **105**, 169
— Th. v., Methodisches zur quantitativen Gesteins- und Mineraluntersuchung mit Hilfe der Phasenanalyse. R. **105**, 242
Wolotkewitsch, N., Messung der Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren in Gefrierräumen. R. **104**, 116
Wood, H. K., Akrylharze als industrielle Lacke. R. **105**, 83
— Kunstharz als Lederaustauschstoff. R. **105**, 84
Wrana, W., Festigkeit und Mahlung von Papierzellstoffen. R. **105**, 174
Wurm, H., und H. Rüger, Berylliumstaub-Pneumonie. R. **104**, 258
Würstlin, F., Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid. O. **105**, 9, 248
Wurz, O., Betriebswichtiges zu Fragen der Papierleimung. R. **104**, 122

Zeidler, G., und G. Schiltzer, Schweißen weichmacherhaltiger Kunststoffolien. R. **105**, 82
— und H. Schuster, Viskosität von Lösungsmitteln und ihre Temperaturabhängigkeit. R. **104**, 122
Zeiger, K., Elektrostatik des histologischen Präparates. R. **104**, 124
Ziegenspeck, H., Beziehung zwischen Mizellierung und Beweglichkeit der Atemöffnung von Lebermoosen. R. **104**, 118
Zöhrer, K. A., und H. W. Gabel, Entwicklung eines Rechenstabes zur schnellen und leichten Auswertung der Plastizitätsbestimmungen im Marzetti-Schnellplastometer nach Behre. R. **105**, 79
Zschacke, F. H., Verhalten des Asbestes bei höheren Temperaturen. R. **104**, 260
Zwerger, R. v., s. H. Reich

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 104 und 105*) (1943)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, N. = Notizen, P. B. = Patentbesprechung, S.-R. = Sammelreferat.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (**104** oder **105**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abwasser, Entphenolung von Industrieabwässern und -ölen nach dem Phenosolvan-Verfahren, Dierichs. R. **105**, 81
Abwasserproblem der Zellstoffherstellung, Correns. R. **105**, 175
Adsorbatimpfstoffe gegen Virus, Wirkungsweise, Pyl und Hobohm. O. **104**, 63
Adsorptionsanalyse, Tiselius. **105**, 101; Trennungen von Abbauprodukten der Stärke, Tiselius und Hahn. O. **105**, 177
— polarographische, quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe, v. Stackelberg und Schütz. O. **105**, 20
— von Gasen und Dämpfen, Hesse u. a. R. **104**, 257
Adsorptionsstoffe, technische, Herstellung und Anwendung, Kainer. P. B. **104**, 129
Aerosole, neue Arbeiten 1941—1942; (Staub, Rauch, Nebel), Meyer. S. R. **105**, 71, 160
Aggregatzustände, Systematik, Hüttig. O. **104**, 161
Akrylharze als industrielle Lacke, Wood. R. **105**, 83
— als wissenschaftliche Konservierungsmittel, An. R. **105**, 83
Alkohole, höhere, Dielektrizitätskonstanten am Erstarrungspunkt, Frosch. R. **105**, 166
Alterung von Regenerativkautschuk-Mischungen, Bleiweis. R. **105**, 246
Aluminiumlunge, Meyer u. a. R. **104**, 119
Aluminiumoxydpulver, reines, Schnellmethode zur Eignungsprüfung für die Elektronenröhren-Fertigung, Klatt. R. **104**, 257
Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$, nichtflüssig, polymer, und einige flüchtige Verbindungen des monomeren AlH_3, Stenher u. a. R. **104**, 257
Amalgame, periodische Reaktionen, Karschulin u. a. R. **104**, 255
Ameisensäuredampf, katalytisches Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung gegenüber seinem Zerfall, Sedlatschek. O. **104**, 203
Analyse, chromatographische, in der Umkehrung, Lowman. R. **105**, 242
— der Kriegsseifen, Lucentini u. a. R. **105**, 81
— Methodisches zur quantitativen Gesteins- und Mineraluntersuchung mit Hilfe der Phasenanalyse, v. Wolff. R. **105**, 242
— mikrochemische, Versuche mit organischen Basenaustauschern, Wiesenberger. R. **105**, 75
— quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse, v. Stackelberg und Schütz. O. **105**, 20
— Quantitative Trennung von Asparaginsäure und Glutaminsäure mit der sauren Aluminiumoxydsäule, Wieland u. a. R. **105**, 166
— s. a. Adsorptionsanalyse
Anstriche. Verwendung von Emulsionsanstrichen, Herbig. R. **105**, 241
Anstrichstoffe, Entwicklung im Jahre 1942. R. **104**, 122
Antimon, Wirkung als Inhibitor der Lösung des Eisens in Säuren, Piontelli. R. **104**, 260
Apparat zur Messung des Reflexionsvermögens, Kappeler. R. **105**, 168
Apparate, chemisch-technische, maschinelle Hilfsmittel und Werkstoffe, Handbuch, Kieser. B. **105**, 175
Apparatur, einfache, für präparative Elektrophorese, Hahn u. a. R. **105**, 169
Asbest, Untersuchung der Wasserbindung mit Hilfe des thermischen Abbaues, Budig. R. **104**, 117
— Verhalten bei höheren Temperaturen, Zschacke. R. **104**, 260
Asbestose und Lungenkrebs, Lemke. R. **104**, 259
Asparaginsäure und Glutaminsäure, quantitative Trennung mit der sauren Aluminiumoxydsäule, Wieland u. a. R. **105**, 166
Assoziationen der Moleküle: Wasserstoffbrücken, Hoyer. R. **105**, 166
Atemöffnung von Lebermoosen, Beziehung zwischen Mizellierung und Beweglichkeit, Ziegenspeck. R. **104**, 118
Aventuringlas, Beyersdorfer. R. **104**, 261
Azetylzellulose, Araki. R. **105**, 83

Bakterienzellen und Frage der Umaminierung, Diczfalusy. R. **105**, 169
Bariumsulfat, Einfluß hydrophiler Kolloide auf die Kristallisationsgeschwindigkeit, Ruyssen u. a. R. **104**, 115
Basenaustauscher, organische, in der mikrochemischen Analyse, Wiesenberger. R. **105**, 75
Batikmuster, altperuanisches, Rath. R. **104**, 121
Baumwoll- und Baumwoll-Zellwollmischwaren, Bleichen mit dem Ce-Es-Verfahren, Deuschle u. a. R. **105**, 81
Bautenschutz, chemischer, Taschenbuch, Wagner. B. **104**, 264
Benzpyren. Absorption und Löslichkeit von 3—4 Benzpyren in Blutserum und Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Lösungen, Mazza u. a. R. **105**, 172
Biologie, neuere polarisationsoptische Arbeiten, Schmidt. R. **105**, 77
Biologisch-medizinische Objekte, übermikroskopische Oberflächenabbildung nach dem Abdruckverfahren, Krause und Mahl. O. **105**, 53
Bitumen und verwandte Stoffe, Mineralpulver-Suspensionen, Walther. Viskositätsmessungen am System Bitumen-Mineralpulver. O. **104**, 38; Einfluß verschiedener bituminöser Dispersionsmittel. O. **105**, 38
Bleipulver, Frittungsverlauf, verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen, Hüttig u. a. R. **105**, 173
Blut, Strömen in Kapillaren, Suter. R. **105**, 244
— und Erythrozyten, Sicherung des Bestandes und Beeinflussung durch isotonische Blutersatzmittel. R. **105**, 244

*) Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.

Blut und Harn, mikroanalytische Bestimmung der Summe Na und K, Hurka. R. **105**, 244
— s. a. Gerinnung
Bluteiweißkörper, menschliche, Zusammensetzung: Blutproteine bei akuten fieberhaften Krankheiten, Bálint u. a. R. **105**, 170
Blutkörperchen, rote, behandelt nach der Methode mit Tannin-Eisen. Chockreaktion; Pseudostrukturen; Pseudomembranen, Salazar. R. **104**, 124
Boden. Einwirkung des Frostes auf die Struktur der Lehm- und Tonböden, Eriksson. R. **104**, 258
Böden, Analysenmethode zur Charakterisierung der wichtigsten Fruchtbarkeitseigenschaften, von Nitzsch und Heinrichs. O. **104**, 51
Bodenkörperregel bei der Entstehung kolloider Lösungen durch Peptisation. Ostwald. R. **105**, 75
— neuer Typus, und Löslichkeitsanomalien, Verstraete. O. **104**, 96

Carbonylmetalle, Entwicklungsgeschichte, Mittasch. O. **104**, 139
Chemie, allgemeine und anorganische, Schwarzenbach. B. **104**, 127
— anorganische, neuere Ergebnisse, Klemm. R. **104**, 257
— Begründer der italienischen Schule, Marotta. R. **104**, 257
— industrielle, und ihre Bedeutung im Weltbild, Schmidt u. a. B. **104**, 263
— organische, Lehrbuch, Langenbeck. B. **104**, 127
— organische präparative, neuere Methoden, Foerst. B. **105**, 87
— theoretische, Wolf. B. **105**, 176
Chemiefacharbeiter, Schiebe. B. **105**, 88
Chemisches Praktikum für Mediziner, Hurka. B. **104**, 127
Chloroplasten, pflanzliche, polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung, Pfeiffer. O. **104**, 57
Chromosomenstruktur, Straub. R. **105**, 172
Chromsalze in Reaktion mit Eiweißkörpern, Küntzel u. a. R. **105**, 243
Cumarazone, Bildung, Nyström. R. **104**, 124

Diamantproblem, Günther u. a. R. **105**, 169
Dichroismus, kolloider Metalle, Ursachen, Thiessen. R. **105**, 167
Dichteschwankungen, Sichtbarmachung, Kappler. R. **105**, 75
Dielektrizitätskonstanten höherer Alkohole am Erstarrungspunkt, Frosch. R. **105**, 166
Diffusion in Flüssigkeiten, Interferenzanordnung zu ihrer Messung, Rögener. O. **105**, 110
Diffusionsgleichungen, modellmäßige Darstellung und Diffusionsversuche an Kieselgelen, Dobrowsky. O. **104**, 87; **105**, 56, 149
Diffusionskonstante und Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin), Verstraete und Graßmann. O. **105**, 114
Dispers s. monodispers
Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, Balarew und Nikolow. O. **104**, 78; Balarew. O. **105**, 26
Doppelbrechung. Polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung pflanzlicher Chloroplasten, Pfeiffer. O. **104**, 57
Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze, Feitknecht. R. **104**, 117

Eisen, Wirkung des Sb als Inhibitor seiner Lösung in Säuren, Piontelli. R. **104**, 260
Eiweiß von Karzinom und seinen Metastasen, optisches Verhalten der darin enthaltenen Glutaminsäure, Abderhalden. R. **105**, 172
— s. a. Karzinom-Eiweiß; Serum-Eiweiß
Eiweißkörper, Art der Einwirkung von Formaldehyd, Fiala. R. **105**, 242
— in Reaktion mit Chromsalzen, Küntzel u. a. R. **105**, 243
Elastisches Gewebe, thermodynamische Analyse der Dehnung vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität, Wöhlisch, Weitnauer, Grüning und Rohrbach. O. **104**, 14
Elastizität. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität, Brenschede. O. **104**, 1
Elektrochemie der Stärkekörner: Kationenaustausch an Kartoffelstärkekörnern, Dykyj und Bena. O. **104**, 106
Elektrochemisches Praktikum, Müller. B. **105**, 248
Elektronen, Randbeugung, Boersch. R. **105**, 75
Elektronenlawinen, Aufnahmen in der Nebelkammer, Riemann. R. **105**, 75
Elektronenmikroskop zur Sichtbarmachung von Kondensationskernen, Linke. R. **104**, 259
— s. a. Übermikroskop
Elektronenoptische Abbildung bei gestörter Rotationssymmetrie, Glaser. R. **105**, 168
Elektronenröhren, Schnellmethode zur Eignungsprüfung reinen Al_2O_3-Pulvers für ihre Fertigung, Klatt. R. **104**, 257
Elektrophorese, präparative, mit einer einfachen Apparatur, Hahn u. a. R. **105**, 169
Elektrostatik des histologischen Präparates, Zeiger. R. **104**, 124
Embolie s. Fett-Embolie
Embryonalentwicklung, Analogie zwischen der Wirkung von Vitalfarbstoffen und NaCNS, Ranzi. R. **105**, 244
Emulgatoren, pharmazeutische, für innerlichen Gebrauch, Münzel. R. **105**, 81
Energiegesetz von J. R. Mayer, Physiologie als Ausgangs- u. Auswirkungsgebiet, Rein. R. **105**, 172
Entglasungs- und Bewegungsbilder an Quarzporphyren des Schwarzwaldes, Weyl. R. **104**, 258
Entwicklungsphysiologie, Ausprägung organischer Formen in verschiedenen Dimensionen und Grundfragen, Kühn. R. **105**, 245
Enzym, mucinolytisches, des Hodens, Reinigung, Favilli u. a. R. **105**, 171
Enzyme, l- und d, l-Peptidspaltung bewirkende, ihre Trennung, Bayerle u. a. R. **105**, 243
Erde, Stoff und Zustand ihres Inneren, v. Wolff. R. **105**, 169
Erdöllagerstätten, Paläontologie im Dienste ihrer Erschließung, Wenz. R. **105**, 169
Erdrinde, Stoffwanderungen, Correns. R. **104**, 117
Erzführung der Grube „Gottes Segen" in Wiesloch (Baden), Dekowski. R. **104**, 258
Erzmineralien, Mineraleinschlüsse, Schneiderhöhn. R. **104**, 258
Esterschwefelsäuren, hochmolekulare, Vorkommen im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration, Sylvén. R. **105**, 245
Explosiver Verlauf von Polymerisations-Reaktionen, Schulz u. a. R. **105**, 246
Explosion s. Staub-Explosion

Fällung s. Umfällung
Farben. Chemie der α-Fe_2O_3-Farben, Kohlschütter u. a. R. **104**, 261
— Herstellung von Künstlerfarben, Keidel. R. **104**, 121

Färbevorgänge, Aufklärung, Haller. O. **105**, 147
Farbsäuren und Säuren, Einwirkung auf Superpolyamide, Elöd u. a. R. **104**, 115
Fasern, künstliche, zerstörender Einfluß von Mikroorganismen, Schönleber. R. **105**, 175
— und Borsten, vollsynthetische, Kleine. R. **105**, 83
Faserstoffe, Anwendung der Mikroskopie, Koch. R. **105**, 82
— künstliche, Lufthaltung, Jaumann. R. **104**, 121
Feinstruktur der Polyamidfasern, Heß u. a. R. **104**, 115
Feste Stoffe, Bedeutung der Oberflächenart für die Geschwindigkeit von Oxydations- und thermischen Zerfallsprozessen, Hedvall u. a. R. **105**, 241
— — Verlauf chemischer Vorgänge: Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → AB starr, Hüttig. O. **104**, 189
Feste Systeme, disperser Bau und dessen thermodynamische Begründung, Balarew und Nikolow. O. **104**, 78; Balarew. O. **105**, 26
Festkörper, Hedvallsche Störstellenwanderung, Möglich u. a. R. **104**, 257
Fettembolie, Fehr. R. **104**, 119
Filme. Einwirkung von Salizylsäure auf monomolekulare Lipoidschichten, Sjölin. R. **105**, 242
Flamme, leuchtende oder nichtleuchtende? Dane. R. **104**, 123
Fleisch, Theorie und Praxis des Pöckelns und Räucherns, Koller. B. **104**, 129
Flugzeugbau und Kunststoffe, Entwicklung und Anwendung in England und Amerika, Riechers. R. **104**, 124
Fluoreszierende Stoffe, Penetration in die Haut, fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen, Miescher. R. **104**, 119
Flüssigkeiten, Kugelpackungen als Modell, Grafe, R. **105**, 166
Formaldehyd, Art der Einwirkung auf die Eiweißkörper, Fiala. R. **105**, 242
— Umsetzung des Kaseins, Nitschmann u. a. R. **105**, 246
Frittungsverlauf in Bleipulvern, verfolgt durch dilatometrische Beobachtungen, Hüttig u. a. R. **105**, 173
Frost, Einwirkung auf die Struktur der Lehm- und Tonböden, Eriksson. R. **104**, 258

Gallensteinentstehung vom Standpunkt der Röntgenologie. R. **104**, 119
Galvanische Legierungsniederschläge, Aufbau, Raub u. a. R. **104**, 120
Gase und Dämpfe, Adsorptionsanalyse, Hesse u. a. R. **104**, 257
Gasruß, Anreiben, An. R. **104**, 123
Gefrierräume, Messung der Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren, Wolotkewitsch. R. **104**, 116
Gelatine, Einfluß auf die Fällung des Silberchromats, Bolam u. a. R. **104**, 115
Geophysik, angewandte, Taschenbuch, Reich u. a. R. **104**, 263
Gerbereichemisches Taschenbuch, Küntzel. B. **105**, 175
Gerinnungsvorgang am unterkühlten Blutplasma, Beobachtungen im Dunkelfeld, Fonio. R. **105**, 79
Germanin (Bayer 205), physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften, Jirovec. R. **105**, 168
Gesteins- und Mineraluntersuchung, quantitative, mit Hilfe der Phasenanalyse, v. Wolff. R. **105**, 242
Getreidekörner und Hülsenfrüchte, Wassereintrittsöffnungen, Fritsch. R. **104**, 123
Gewebe, altperuanische, mikro-morphologische Beobachtungen, Reumuth. R. **104**, 121
— Bedeutung verschiedener Substrate für ihren Stoffwechsel, Brock u. a. R. **105**, 244
— elastisches, thermodynamische Analyse der Dehnung vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität, Wöhlisch, Weitnauer, Grüning und Rohrbach. O. **104**, 14
— formalinbehandelte, Formaldehydbestimmung, zum Tobel u. a. R. **105**, 81
— pflanzliche, Erzeugung von Artefakten durch Silbernitratbehandlung, insbesondere in der Epidermis, Küster. R. **104**, 123
— s. a. Granulationsgewebe
Gewitter und seine Entladungsformen, Wolf. R. **105**, 76
Gips, gebrannter, Hydratation, Tavaski. R. **104**, 260
Glas, Oberflächenspannung und Wirkung auf Schlieren, Silverman. R. **105**, 246
— poröses, Prausnitz. O. **104**, 246
— s. a. Aventurin-Glas; Entglasung
Glasartiger Zustand, Botwinkin. R. **104**, 260
Gläser des Systems B_2O_3–Na_2O, Einfluß auf ihre Lösungsgeschwindigkeit in Wasser, Foëx. R. **105**, 246
— gefärbt mit Nd_2O_3, Pr_2O_3 und Selen, Ctyroky. R. **105**, 246
— organische, Rheometrie, Scheele. O. **105**, 209
— Struktur nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse und optische Eigenschaften, Lebedew. R. **104**, 120
Glaserzeugung, Rohstoffe, Schmidt. B. **105**, 86
Glasschmelzen, sulfathaltige, blasenförmige Gasausscheidung, Jebsen-Marwedel. R. **104**, 120
Glaszustand, Molekularbau, Smekal. R. **104**, 116
Glutaminsäure, im Eiweiß von Karzinom und seinen Metastasen und dem Muttergewebe enthalten, ihr optisches Verhalten, Abderhalden. R. **105**, 172
Glykogenstoffwechsel der Leber, gegensätzlicher Einfluß der Hormone der Nebenniere und der Schilddrüse, Abelin u. a. R. **105**, 78
Gold- und Platinionen, kolloider Zustand bei ihrer Bildung, Fink. R. **104**, 256
Granulationsgewebe und Epithelregeneration, Vorkommen hochmolekularer Esterschwefelsäuren, Sylvén. R. **105**, 245
Graphitierung von Thermax-Ruß, Ragoss, Hofmann und Holst. O. **105**, 118
Graphitsäure, Formel, Hofmann. O. **104**, 112; Thiele. O. **104**, 114
Gummi, Schnellmethode für Schwefelbestimmung, Recchia u. a. R. **105**, 79
— vulkanisierter, Bindung des Schwefels, van Amerongen u. a. R. **104**, 121
— s. a. Hartgummi; Weichgummi

Haar des Menschen, Einwirkung von NH_3, chemisch und histologisch untersucht, Lehmann. R. **105**, 81
Harn und Blut, Relationen einwertiger Ionen: Relation zwischen Na, K und Cl im Harn bei Schädigungen des Herzens, der Niere und der Leber; mikroanalytische Bestimmung der Summe Na und K im Harn und Blut, Hurka. R. **105**, 244
Harnstoffharz-Herstellungsanlage, Entwurf, Brothmann u. a. R. **105**, 84
Harnwege, Konkremente, Jensen. R. **105**, 245
Hartgummi, Beeinflussung seiner Wasseradsorption von der Art des verwendeten Kautschuks und der Vulkanisationsweise, Daynes. R. **105**, 174
Hartmetallegierungen, Aufbau, Dawihl und Hinnüber. O. **104**, 233

Harze, künstliche, Chemie und Technologie, Scheiber. B. **105**, 85
— und andere Kunststoffe als Filmbildner: Beherrschung der Polyvinylchlorid-Polymerisation; Industrielle Herstellung von Styrol; Technik der Styrolpolymerisation, Brajnikoff. R. **105**, 84, 85.
— s. a. Akryl-H.; Harnstoff-H.; Kunst-H.; Phenol-H.; Zellulose-H.
Haut, Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zur Frage der Penetration fluoreszierender Stoffe, Miescher. R. **104**, 119
Heizöle, viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung ihrer Mischbarkeit, Demann u. a. R. **105**, 168
Histologisches Präparat, Elektrostatik, Zeiger. R. **104**, 124
Hochmolekulare Substanzen, Molekulargewichte nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen, Lepeschkin. O. **105**, 141
Hochpolymere Substanzen, Theorie ihrer Lösungen, Münster, O. **105**, 1
— vollsynthetische faserbildende, chemische Konstitution und Kolloidstruktur, Broser, Goldstein und Krüger. O. **105**, 131
Holz, Freilufttrocknung. B. **105**, 87
— Vorhydrolyse zur Gewinnung veredelten Zellstoffes, Runkel. R. **105**, 81
Holztagung 1941. B. **105**, 88
Hormone der Nebenniere und der Schilddrüse, gegensätzlicher Einfluß auf den Glykogenstoffwechsel der Leber, Abelin u. a. R. **105**, 78
Hysterese in rheonomen Systemen, Umstätter. O. **105**, 182

Igelit PCU-Pasten und ihre Verarbeitung, Wick u. a. R. **104**, 125
Impfstoffe. Herstellung von Trockenimpfstoffen, Haagen u. a. R. **105**, 175
— Wirkungsweise von Virusadsorbatimpfstoffen, Pyl und Hobohm. O. **104**, 63
Interferenzanordnung zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten, Rögener, O. **105**, 110
Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, Verstraete. R. **104**, 115
Isolierpreßstoff vom Typ S, Kriechstromsicherheit seiner Installationsteile, Richter. R. **105**, 247

Kalke, verkieselte, der hohen Brie, Coin. R. **104**, 258
Kampfer, seine Energie auf Grund der Bewegungsart auf Wasser, Bruni. R. **105**, 166
Kapillarerscheinungen, Scheinoptik, Liesegang. O. **105**, 98
Karzinomeiweiß, Problem der Konfigurationsspezifität, Abderhalden. R. **105**, 78
Kasein, Umsetzung mit Formaldehyd, Nitschmann u. a. R. **105**, 246
Katalytisches Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes, Sedlatschek. O. **104**, 203
Kathode, Oberflächenbeschaffenheit, Güntherschulze u. a. R. **104**, 256
Kathodenzerstäubung bei schiefem Aufprall der Ionen, Fetz. R. **104**, 256
— Primäre Verdampfung des Cu, Güntherschulze. R. **104**, 255; 256
— Theorie, Seeliger. R. **104**, 256
Kautschuk, Bestimmung von Beschleunigern mit Hilfe der UV.-Spektrographie, Dufraisse u. a. R. **105**, 79
Kautschuk, Ermüdungsprobe nach Dunlop, Gough u. a. R. **105**, 246
— -Photogele, Stephens. R. **105**, 80
— und Flüssigkeiten in Reaktion: Thermodynamische Untersuchung des Systems Kautschuk—Benzol, Gee u. a. R. **105**, 174
— und verwandte Stoffe, Molekulargewichte. Berichtigung. Mizellentheorie, Gee. R. **105**, 80
— unvulkanisierter, Bestimmung der Plastizität mit einem planparallelen Plattenplastometer, van Nouhuys. R. **105**, 173
— Verwendung des Wortes, Le Bras. R. **104**, 261
— s. a. Gummi; Regenerativkautschuk
Kautschukartige Körper, Deformationsmechanik. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität, Brenschede. O. **104**, 1
Kautschukelastizität, ihre statistisch-kinetische Theorie als Standpunkt der thermodynamischen Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes, Wöhlisch, Weitnauer, Grüning und Rohrbach. O. **104**, 14
Kautschukfolien, Röntgenuntersuchung des Kalandereffektes, Goppel u. a. R. **105**, 173
Kautschukfüllstoffe, Bildung innerhalb der Mizelle, Twiss u. a. R. **105**, 174
Kautschukhärteprüfer, Austerometer, An. R. **105**, 80
Kautschukkohlenwasserstoffe, ihre Halogenderivate, Staudinger u. a. R. **104**, 121
Kautschuklatex, Austauschstoffe, An. R. **105**, 174
Kautschukmischungen, Zerreißfestigkeit, Patrikeev u. a. R. **105**, 174; 246, 247
Keimtheorie der Supraleitung und Deutung des Meissner-Ochenfeld-Effektes, Koch. R. **105**, 74
Keramische Rohstoffe, Glasgemenge, Schlacken und Kohlenaschen, Veranschaulichung im Erhitzungs-Übermikroskop, Endell und v. Ardenne. O. **104**, 223
— Rohstofffragen der Gegenwart, Lehmann. R. **104**, 260
Kern- und Zellteilung, Experimentelles, Ehrenberg u. a. R. **104**, 118
Kerne. Kondensationskerne im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht, Linke. R. **104**, 259
Kieselgele, Diffusionsversuche und Diffusionsgleichungen und deren modellmäßige Darstellung, Dobrowsky. O. **104**, 87; **105**, 56, 149
Kieselsäuregele, Hurd u. a. R. **104**, 115
Kinetik der Umfällung, Schwab und Schwab-Appallidis. O. **104**, 67
Klebereigenschaften, Beeinflussung durch Feuchtigkeit und Wärme, An. R. **104**, 123
Klebstoffe aus Polyvinylazetat, Halls. R. **105**, 84
Kohlenstoff und Silizium, Vergleich, Schwarz. R. **104**, 116
Kohlenwasserstoff-Gemische, besonders Heizöle, viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung ihrer Mischbarkeit, Demann u. a. R. **105**, 168
Konservierung, wissenschaftliche, mit Akrylharzen, An. R. **105**, 83
Konstitution, chemische, zwischenmolekularer Bindungszustand und Kolloidzustand Hochpolymerer, Broser, Goldstein und Krüger. O. **105**, 131
Korrosion der Metalle durch Bestandteile von Kunstharzpreßstoffen, Wiederholt. R. **105**, 175
— des Zinks im Braunsteinelement, Arndt. R. **104**, 259
— interkristalline, Schutz von Feinzinklegierungen durch galvanische Verzinkung, Koch. R. **104**, 259

Korrosion von Metallen durch Bestandteile von Kunstharzpreßstoffen, Wiederholt u. a. R. **104**, 125
Korrosionsschutz auf Zink und Zinklegierungen durch nichtmetallische anorganische Deckschichten, Voß. R. **104**, 259
— von Zink und Zinklegierungen mit metallisch blanker Oberfläche, Schweinitz u. a. R. **104**, 259
Krebs. Asbestose und Lungenkrebs, Lemke. R. **104**, 259
Kremungsmittel, Bewertung, Davey u. a. R. **105**, 80
Kriechstromsicherheit von Installationsteilen aus Isolierpreßstoff vom Typ S, Richter. R. **105**, 247
Kristalle, flüssige, Nachruf für Daniel Vorländer, Weygand. R. **105**, 166
— metamikter Zustand, Faessler. R. **104**, 118
— Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkristalle, Stransky. R. **105**, 76
Kristallisationsgeschwindigkeit des $BaSO_4$, Einfluß hydrophiler Kolloide, Ruyssen u. a. R. **104**, 115
Kugelpackungen, Geometrie, Straubel. O. **104**, 167; **105**, 227
Kunstfasern, Herstellung nach dem Viskoseverfahren, Hoffmann. B. **105**, 88
Kunstfasern- und borsten, Kleine. R. **105**, 83
Kunstharz als Lederaustauschstoff, Wood. R. **105**, 84
Kunstharze, chemische Struktur, Redfarn. R. **105**, 84
— die das Radikal Vinyl enthalten, Goin. R. **104**, 125
— gebräuchlichste, Brennbarkeit, An. R. **105**, 85
— Herkunft und Herstellung: Celluloseharze; Polyvinylharze, An. R. **105**, 83
— Schlagfestigkeit, Callendar. R. **105**, 84
Kunstharzfolien und -filme zum Metallschutz, Halls. R. **104**, 262
Kunstharzmassen, härtbare, Verarbeitungseigenschaften, Mehdorn. R. **104**, 124
Kunstharzpreßmassen, Ermittlung ihrer Druck-Zeitkurven zur Werkzeugschonung, Schwittmann. R. **105**, 247
— Gestaltung und Herstellung von Verpackungsgefäßen, Turnwald. R. **105**, 248
Kunstharzpreßstoffe und die Korrosion von Metallen, Wiederholt u. a. R. **104**, 125; **105**, 175
Kunstharzrohstoff Lignin, Grant. R. **105**, 83
Kunstleder, Wasserbeständigkeit, Münzinger. R. **104**, 121
Kunststoff-Folien, weichmacherhaltige, das Schweißen, Zeidler u. a. R. **105**, 82
Kunststoffe, Chemie und Technologie, Houwink. B. **104**, 125
— Einfluß des chemischen Aufbaues auf ihre mechanischen Eigenschaften, insbesondere im Gebiet tiefer Temperaturen, Hauck. R. **105**, 247
— geschichtete, richtungsabhängige Wärmeausdehnung, Vieweg u. a. R. **105**, 83
— Igelit PCU-Pasten und ihre Verarbeitung, Wick u. a. R. **104**, 125
— im Flugzeugbau, Entwicklung und Anwendung in Amerika und England, Riechers. R. **104**, 124
— Phenol-Carbamid-Kondensationsprodukte und Bildung von Cumarazonen, Nyström. R. **104**, 124
— Vinidur- und Oppanolverarbeitung, Krannich. R. **104**, 125
Kunststoffindustrie, Anwendung der Kolloidchemie, Gibello. R. **104**, 124
Kunststoffpreßformen und Spritzpreßformen, Vermessung der Werkzeichnungen, Weprek. R. **104**, 262
Kunststoffwerkstatt, ihre Ausrüstung für Verarbeitung von Vinidur und Oppanol, Klant. R. **104**, 262
Kupfer-Bentonit als Schädlingsbekämpfungsmittel, Malquori u. a. R. **104**, 261
Kupfer, metallisches, unter Wirkung von Wasser und Luft und Bildung von Schutzfilmen, Quartaroli. R. **104**, 260
Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung, katalytisches Verhalten gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes, Sedlatschek. O. **104**, 203

Lacke, industrielle, aus Akrylharzen, Wood. R. **105**, 83
— s. a. Nitrozellulose-Lacke
Laminardisperse Stoffe: Kolloides Nickelhydroxyd, Berger. O. **104**, 24
Latex, positiver, Herstellung und Verwendung, Blow. R. **105**, 80
Lebensmitteltrocknung, v. Sybel. R. **104**, 123
Lebermoose, Beziehung zwischen Mizellierung und Beweglichkeit der Atemöffnung, Ziegenspeck. R. **104**, 118
Leder s. a. Kunstleder
Lederaustauschstoff Kunstharz, Wood. R. **105**, 84
Lederaustauschstoffe, Fischer u. a. R. **105**, 88
Legierungen von Hartmetallen, Aufbau, Dawihl und Hinnüber. O. **104**, 233
— s. a. Silber
Legierungsniederschläge, galvanische, Aufbau, Raub u. a. R. **104**, 120
Leitfähigkeit s. Supraleitung
Liesegangringe. Erzeugung von Artefakten durch Silbernitratbehandlung pflanzlicher Gewebe, insbesondere der Epidermis, Küster. R. **104**, 123
Lignin, Kunstharzrohstoff aus Holz, Grant. R. **105**, 83
— Lagerung in der pflanzlichen Membran, Dauphiné. R. **105**, 245
— Reaktionsfähigkeit mit Hydrazin, Heß u. a. R. **104**, 122
Lipoide in der lebenden Zelle, optische Methode zum Nachweis, Spek. R. **105**, 171
Lipoidschichten, monomolekulare, Einwirkung von Salizylsäure, Sjölin. R. **105**, 242
Löslichkeitsanomalien und neuer Typus der Bodenkörperregel, Verstraete. O. **104**, 96
Lösungen hochpolymerer Substanzen, Theorie, Münster. O. **105**, 1
— konzentrierte, Herstellung aus verdünnten durch bloße Membranwirkung, Kuhn u. a. R. **105**, 78
— organischer Stoffe, Charakterisierung durch die Viskosität, Staudinger. R. **104**, 116
Lösungsmittel, Viskosität und deren Temperaturabhängigkeit, Zeidler u. a. R. **104**, 122
Luft, Durchlässigkeit und Dichte, Agahd. R. **105**, 242
Luminiszenzuntersuchungen an kristallinen und an glasigen Verbindungen aus dem System Zinkoxyd—Borsäure, Friederich. R. **104**, 120
Lunge, menschliche, und Tabakstaub, Long. R. **104**, 120
— s. a. Aluminium-Lunge

Magensaft, ein niedermolekularer proteolytischer Wirkstoff, Albers u. a. R. **105**, 172
Magnesiumhydroxyd, übermikroskopische Abbildung seiner Lamellenstruktur, Marx und Wehner. O. **105**, 226
Magnetismus. Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität, Kersten. R. **104**, 257
Mahlung. Feinvermahlung verholzter Zellwände, Heß u. a. R. **104**, 122
— Schwierigkeiten beim Netzen in der kalten Jahreszeit, Hopf. R. **104**, 123
Makromolekulare Substanzen, Theorie der Viskosität ihrer Lösungen: Allgemeines, Hermans, Hermans und Vermaas, **105**, 199
Makromoleküle, Ultraschallbeitrag zur Frage der Biegsamkeit, Schmid u. a. R. **105**, 241
Mangrove, osmotische Untersuchungen, Blum. R. **104**, 119
Mediziner, chemisches Praktikum, Hurka. B. **104**, 127
Meerwasser, Chemie, Waftenberg. R. **105**, 242
Meissner-Ochsenfeld-Effekt, Deutung und die „Keim"-Theorie der Supraleitung, Koch. R. **105**, 173
Membranen, lebende, künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität: Prüfung der Vergiftungsgleichung $c(\tau - \tau_0) = K$ an der Oxalsäurepenetration durch die Cellophanmembran; Prüfung einiger Vergiftungsgleichungen an der KCl-Penetration durch die Cellophanmembran, Macovski u. a. R. **105**, 242, 243
Membranwirkung zur Herstellung konzentrierter Lösungen aus verdünnten, Kuhn u. a. R. **105**, 78
Metabole Vorgänge an Chilomonas paramaecium, Wirkungen von Na und K, Pace. R. **104**, 119
Metalle, kolloide, Ursachen des Dichroismus, Thiessen. R. **105**, 167
— und Metallegierungen, Vergleich der Eigenschaften gesinterter und geschmolzener, Kieffer und Hotop. O. **104**, 208
— s. a. Carbonyl-M.; Legierungen
Metallkarbonyle, Einwirkung auf den Verlauf der Alkalizellulosereife, Schröter. O. **105**, 223
Metallkeramik, Skaupy. B. **104**, 262
— geschichtliche Entwicklung, Skaupy. O. **104**, 142
Metallkeramische Verwendbarkeit von Walzzunder, Eisenkolb. O. **104**, 236
Metallpulver, Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern, besonders die Realstruktur ihrer Oberflächen, Sauerwald. O. **104**, 144
Metallpulver s. a. Kupferpulver
Metallschutz durch Kunstharzfolien und -filme, Halls. R. **104**, 262
Metamikter Zustand, Faessler. R. **104**, 118
Mikroskop, Ehringhaus. B. **105**, 248
Mineralogie und Kristallchemie, Lehrbuch, Niggli. B. **104**, 128
Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, Walther. Viskositätsmessungen. O. **104**, 38; Einfluß verschiedener bituminöser Dispersionsmittel. O. **105**, 38
Mischbarkeit, anomale, organischer Substanzen, Neuhaus. R. **105**, 75
Mitosegifte, körpereigene, Bedeutung für den Wachstumsprozeß, Knake. R. **105**, 172
Molekularbau des Glaszustandes, Smekal. R. **104**, 116
— des Protoplasmas, erforscht durch ultrarote Strahlen, Lepeschkin. R. **105**, 77
Molekulargewichte bei hoch- und niedermolekularen Substanzen und die longitudinale Streuung ultraroter Strahlen, Lepeschkin. O. **105**, 205
— hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen, Lepeschkin. O. **105**, 141
— von Kautschuk und verwandter Stoffe. Berichtigung. Mizellentheorie, Gee. R. **105**, 80
Monodisperse Stoffe, Herstellung, Andreasen. O. **104**, 181
Montmorillonit, Struktur und Farbreaktion, Krüger u. a. R. **105**, 76
— Thixotropie, Winkler. O. **105**, 29
Muskelarbeit, Wesen der dabei vor sich gehenden Prozesse, Abderhalden. R. **105**, 78

Netzen von Getreide in der kalten Jahreszeit, Hopf. R. **104**, 123
Nickelhydroxyd, Berger. O. **104**, 24
Nitrozelluloselacke für besondere Verwendungszwecke, Kraus. R. **105**, 82
Nitrozelluloselösungen. Beeinflussung der Viskosität durch Temperaturerhöhung, Thinius u. a. R. **105**, 79
Nomenklatur. Verwendung des Wortes „Kautschuk", Le Bras. R. **104**, 261

Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, Absolutbestimmung nach der Tropfengewichtsmethode, Dunken. R. **104**, 117
Oberflächenaktive Stoffe, quantitative Bestimmung durch die polarographische Adsorptionsanalyse, v. Stackelberg und Schütz. O. **105**, 20
Oberflächenart, Bedeutung für die Geschwindigkeit von Oxydations- und thermischen Zerfallsprozessen fester Stoffe, Hedvall u. a. R. **105**, 241
Oberflächenenergie und Koordinationszahl, Grafe. R. **105**, 166
Optik. Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, Liesegang. O. **105**, 98
Organische Formen, Ausprägung in verschiedenen Dimensionen und Grundfragen der Entwicklungsphysiologie, Kühn. R. **105**, 245
Osmotische Untersuchungen in der Mangrove. Blum. R. **104**, 119
Osmotischer Wert, verschiedener, in Nährböden und Flüssigkeiten, Einfluß auf das Wachstum einiger Torulopsidaceen, Rennerfelt. R. **105**, 245

Papiere in Gefrierräumen, Messung der Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit, Wolotkewitsch. R. **104**, 116
— Prüfung von Leimungswirkungen, Brecht u. a. R. **104**, 122
Papierleimung, Betriebswichtiges, Wurz. R. **104**, 122
Papierleinen, Wirkungsvergleich, Liebert. R. **105**, 81
Papierzellstoffe, Festigkeit und Mahlung, Wrana. R. **105**, 174
Pech. Sonderpeche, Ginzel. R. **104**, 261
Peptidasen, tierische: die d-Leuzylglyzin-, Glyzyl-d-leuzin- und Glyzyl-d-alaninspaltenden Peptidasen; Einfluß der Trocknung von Organen, Geweben und Zellen auf ihre Peptidasen; l- und d-Peptidasen von Organen und des Blutserums normaler, sarkomresistenter, sarkomatöser und spontan geheilter Ratten und des Jensen-Sarkoms, Maschmann. R. **105**, 77, 169, 170

Peptide. Trennung der die l- und d, l-Peptidspaltung bewirkenden Enzyme, Bayerle u. a. R. **105**, 243
Periodische Reaktionen der Amalgame, Karschulin u. a. R. **104**, 255
Pflanze, Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie, Ruge. B. **104**, 128
Pflanzenwachse, Optik und Struktur, Weber. R. **105**, 171
Phagozytäre intravitale Wirkung auf chinesische Tusche nach Verabreichung von Sulfapyridin, Norderson u. a. R. **104**, 119
Pharmakognosie, Mosig. B. **104**, 128; **105**, 88
Pharmazeutische Emulgatoren für innerlichen Gebrauch, Münzel. R. **105**, 81
Phenol-Carbamid-Kondensationsprodukte und Bildung von Cumarazonen, Nyström. R. **104**, 125
Phenolformaldehyd-Harze, Biegefestigkeit, Warburton-Brown. R. **105**, 85
Phenolharze, härtbare, Redfarn. R. **105**, 84
Phosphoreszenzchemie, Methode der chromatographischen Adsorption, Tiede u. a. R. **105**, 168
Photographie. Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatine-Emulsionen: Abhängigkeit von Temperatur und Intensität, Meidinger. R. **104**, 261
Photographische Emulsionen als kennzeichnendes Reagens auf Quecksilber- oder Kupferspuren. Steigmann. R. **104**, 121
Physik, theoretische, Vorlesungen, Sommerfeld. R. **104**, 127
Physiologie als Auswirkungsgebiet des J. R. Mayerschen Energiegesetzes, Rein. R. **105**, 172
Plasmapermeabilität, Einfluß der UV.-Strahlen, Biebl. R. **105**, 171
Plastizitätsbestimmungen im Marzetti-Schnellplastometer nach Behre, Entwicklung eines Rechenstabes zu seiner schnellen und leichten Auswertung, Zöhrer u. a. R. **105**, 79
Polarisationsoptische Arbeiten, neuere, auf dem Gebiete der Biologie, Schmidt. R. **105**, 77
Polyamide in Lösung, Grundlagen einer viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse, Matthes. R. **105**, 166
Polyamidfasern, Feinstruktur, Heß u. a. R. **104**, 115
Polymerisation, hochmolekulare, niedermolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen, Lepeschkin. O. **105**, 144
Polymerisations-Reaktionen mit explosivem Verlauf, Schulz u. a. R. **105**, 247
Polyvinylchlorid, dielektrische Messung der Weichmachung, Würstlin. O. **105**, 9, 248
Polyvinylchloridpolymerisation, Brajnikoff. R. **105**, 84
Praktikum, chemisches für Mediziner, Hurka. B. **104**, 127
— elektrochemisches, Müller. B. **105**, 248
— kleines physikalisches, Anleitung und Protokollbuch, Steinke. B. **105**, 176
Pressen, zweiseitig wirksame, Anwendungsmöglichkeiten, Weprek. R. **105**, 85
Preß- und Spritzwerkzange, Einlagen, Weprek. R. **104**, 125
Preßstoffnormstab, Houwink u. a. R. **105**, 82
Preßwerkzeuge, Abquetschrand, Helbig u. a. R. **104**, 262
Proteine, Umwandlung einiger Sphäro- in Linearproteine bei Desaminierung, Jirgensons. R. **104**, 114; **105**, 75
— und Virusproteine, polarographische Untersuchungen über die Bindung von Schwermetallen, Pfankuch u. a. R. **104**, 258
Protosplasma, ultrarote Strahlen zur Erforschung seines molekularen Baus: Anteil des Tyndall- und Plotnikow-Effektes an der Streuung der Gewebe und Schätzung des Molekulargewichts ihrer Vitaide, Lepeschkin. R. **105**, 77
Protoplasmamodifikationen unter das Fortleben der Zelle gestattenden Bedingungen, Dangeard. R. **105**, 245
Protoplasmapermeabilität, Temperaturabhängigkeit, Wartiovaara. R. **105**, 169
Pulver s. Bleipulver; Metall-Pulver; Metallkeramik
Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge, Ostwald. O. **104**, 137
Pulverförmige Präparate, Einfluß der Gasatmosphäre bei ihrer Herstellung auf chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben, Hedvall und Lundberg. O. **104**, 198
Pulvermetallurgie, Sedlatschek. S. R. **104**, 254
— u. Sinterwerkstoffe, Kieffer u. a. B. **104**, 263

Quarzporphyre des Schwarzwaldes, Entglasungs- und Bewegungsbilder, Weyl. R. **104**, 258
Quellung des Zementmörtels, Teodorescu. O. **105**, 124

Reflexionsmessungen an Rhodiumschichten im kurzwelligen ultraroten Spektralgebiet, Dühmke. R. **105**, 74
Reflexionsvermögen, Apparat zur Messung, Kappler. R. **105**, 168
Regenerativkautschuk, Alterung, Stafford. R. **105**, 173
— An. R. **104**, 261
— Beschleuniger, Carrington. R. **105**, 173
— Füllmittel, Westhead. R. **105**, 173
— -Mischungen, Alterung, Bleiweis. R. **105**, 246
— Normung, Stafford. R. **105**, 173
— Verarbeitung, Lewis. R. **105**, 173
— Verwendung, Hodson. R. **105**, 246
Rheometrie organischer Gläser, Scheele. O. **105**, 209
Rhodiumschichten, Reflexionsmessungen im kurzwelligen ultraroten Spektralgebiet, Dühmke. R. **105**, 74
Ruß. Graphitierung von Thermax-Ruß, Ragoss, Hofmann und Holst. O. **105**, 118
— s. a. Gasruß

Salizylsäure, Einwirkung auf monomolekulare Lipoidschichten, Sjölin. R. **105**, 242
Salz, Rauch und Fleisch. (Theorie und Praxis des Pöckelns und Räucherns.) Koller. B. **104**, 129
Salzsee, Versüßung, Maxim. R. **104**, 117
Saponin der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin), Diffusionskonstante und Teilchengröße, Verstaete und Graßmann. O. **105**, 114
Schädlingsbekämpfung durch Kupfer-Bentonit, Malquori u. a. R. **104**, 261
Schallwellen in staub- und nebelhaltiger Luft, thermische Dämpfung, Pfriem. R. **104**, 120
Schaumvermögen des menschlichen Speichels, Hoepfner. O. **105**, 216
Schmieröldestillate, chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften, Große. R. **104**, 122
Schmierung, technische, Grundlagen, Wolf. R. **104**, 115
Schwefel, kolloider, Ionenaustausch, Verstraete. R. **104**, 115

Seife. Analyse der Kriegsseifen, Lucentini u. a. R. **105**, 81
Serumeiweißkörper, normale und pathologische, Studien im Ultraviolett, Hurka. R. **105**, 76
Silber-Kupfer-Legierungen, Anlaufen, Raub u. a. R. **104**, 255
Silberchromat, Einfluß der Gelatine auf seine Fällung, Bolam u. a. R. **104**, 115
Silizium und Kohlenstoff, Vergleich, Schwarz. R. **104**, 116
Sintermetallkontakte, Physik, Holm. O. **104**, 231
Sintern und Schmelzen von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen, Veranschaulichung im Erhitzungs-Übermikroskop, Endell und v. Ardenne. O. **104**, 223
— s. a. Metalle
Spannungsoptik, Herstellung von Modellen, Mönch. R. **104**, 116
Speichel, menschlicher, Strukturviskosität und Schaumvermögen, Hoepfner. O. **105**, 216
Spritzgußformen für tiefe Teile, Gastrow. R. **104**, 262
— mit Abstreifplatte, Gastrow. R. **104**, 125
Spritzgußteile, Toleranzen und Schwindungen: Trolitul, Hemmersbach. R. **105**, 247
Stärke, adsorptionsanalytische Trennungen ihrer Abbauprodukte, Tiselius und Hahn. O. **105**, 177
— enzymatischer Abbau und Bau der Stärkemakromoleküle, Myrbäck. R. **104**, 123
Stärkekörner, Elektrochemie: Kationenaustausch an Kartoffelstärkekörnern, Dykyj und Bena. O. **104**, 106
Stärkestoffe, Ursachen der Unterschiede der sauren Hydrolyse, Samec u. a. R. **105**, 80
Staub. Aluminiumlunge, Meyer u. a. R. **104**, 119
— Berylliumstaubpneumonie, Wurm u. a. R. **104**, 258
Staub- und nebelhaltige Luft, thermische Dämpfung von Schallwellen, Pfriem. R. **104**, 120
Staub s. a. Aerosole; Tabak-Staub
Staubexplosionen. R. **104**, 120
Staubmaske, Weg zur heutigen, Eisenbarth. R. **104**, 123
Stöchiometrie, Einführung, Nylén u. a. R. **104**, 264
Stoffwechsel der Gewebe, Bedeutung verschiedener Substrate, Brock u. a. R. **105**, 244
Störstellenwanderung, Hedvallsche, Möglich u. a. R. **104**, 257
Strahlen, Einfluß der α-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle, Petrová. R. **105**, 245
— ultrarote, im Dienste der Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas; ihre longitudinale Streuung zur Bestimmung der Molekulargewichte Hochmolekularer; zur hochmolekularen Polymerisation niedermolekularer Substanzen; zur Bestimmung des Molekulargewichts hoch- und niedermolekularer Substanzen, Lepeschkin. R. **105**, 77; O. **105**, 141, 144, 205
Strahlenwirkung, biologische, Theorie, Koyenuma. R. **105**, 244
Struktur von Gläsern nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse und Untersuchungen der optischen Eigenschaften, Lebedew. R. **104**, 120
Strukturmechanik zähelastischer Continua: Hysterese in rheonomen Systemen, Umstätter. O. **105**, 182
Strukturviskosität und Schaumvermögen des menschlichen Speichels, Hoepfner. O. **105**, 216
Styrol, industrielle Herstellung; Polymerisation, Brajnikoff. R. **105**, 85
Superpolyamide, Einwirkung von Säuren und Farbsäuren, Elöd u. a. R. **104**, 115
Supraleitfähigkeit. Zwischenzustand: normal-supraleitend, Koch. O. **105**, 89
Supraleitung, Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes und die „Keim"-Theorie, Koch. R. **105**, 74
— „Keim"-Theorie und der Meissner-Ochsenfeld-Effekt, Koch. R. **105**, 173

Tabakmosaikvirus, Spaltung in niedermolekulare Proteine und Rückbildung hochmolekularen Proteins aus den Spaltstücken, Schramm. R. **105**, 244
Tabakstaub und die menschliche Lunge, Long. R. **104**, 120
Takata-Reaktion, Mechanismus, Bálint u. a. R. **105**, 170
Teilchen, Begriff, Fricke. R. **105**, 242
— Herstellung monodisperser, Andreasen. O. **104**, 181
Thixotrope Substanzen, Aufbau, Tamamushi. R. **104**, 116
Thixotropie des Montmorillonits, Winkler. O. **105**, 29
Thrombin, aktives, Entstehung, Dyckerhoff u. a. R. **105**, 76
Thrombinwirkung. Eine Enzymreaktion, die unter dem Einfluß der Ionenstärke steht, Astrup. R. **105**, 170
Topochemische Reaktionen der Zellulose, Staudinger u. a. R. **104**, 114
Torulopsidaceen, Zuwachs in Nährböden und Flüssigkeiten verschiedenen osmotischen Wertes, Rennerfelt. R. **105**, 245
Treibstoffbehälter, stoßfeste, An. R. **105**, 84
Trocknung von Lebensmitteln, v. Sybel. R. **104**, 123
Tuberkulose, Grundlagen und Ergebnisse meiner bisherigen Therapieforschung, Pfaff. R. **104**, 119
Tuberkulosekranke, Veränderung der Serumkolloide und deren Beeinflußbarkeit durch Kalziumthiosulfat. Nephtelometrische Untersuchungen, Schwenkenbecher. R. **105**, 171
Turgeszenz-Schleudermechanismen, Stoffwechselveränderungen in den Schwellgeweben, Mosebach. R. **105**, 169

Übermikroskop. Elektrostatisches Emissions-Übermikroskop, Mecklenburg. R. **104**, 257
— s. a. Elektronenmikroskop
Übermikroskopie. Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop, Endell und v. Ardenne. O. **104**, 223
Übermikroskopisch abgebildete Partikel, Entstehung der Säuren und deren Veränderung mit der optischen Einstellung, Ruska. O. **105**, 43
Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur von Magnesiumhydroxyd, Marx und Wehner. O. **105**, 226
— Oberflächenabbildung medizinisch-biologischer Objekte nach dem Abdruckverfahren, Krause und Mahl. O. **105**, 53
Ultrarote Strahlen s. Strahlen
Ultraschallbeitrag zur Frage der Biegsamkeit der Makromoleküle, Schmid u. a. R. **105**, 241
Ultravioletts trahlen, Einfluß auf die Plasmapermeabilität, Biebl. R. **105**, 171
Umaminierung durch Bakterienzellen, Diczfalusy. R. **105**, 169
Umfällung, Kinetik, Schwab und Schwab-Agallidis. O. **104**, 67

Vergiftungsgleichungen, Prüfung an der Oxalsäure- und KCl-Penetration durch die Cellophanmembran, Macovski u. a. R. **105**, 242, 243
Verpackungsgefäße aus Kunstharzpreßmassen, Gestaltung und Herstellung, Turnwald. R. **105**, 248
Vinidur- und Oppanolverarbeitung, Schulung, Krannich. R. **104**, 125
Virus. Chemische Inaktivierung und die Reaktivierung eines Pflanzenvirus, Johnson. R. **104**, 119
Virusadsorbatimpfstoffe, Wirkungsweise, Pyl und Hobohm. R. **104**, 63
Virusproteine der Tabakmosaikgruppe, Spaltung, Pfankuch u. a. R. **105**, 244
Viskose, Lösungszustand, Stöckly. O. **105**, 190
Viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung, Matthes. R. **105**. 166
Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen, Theorie: Allgemeines, Hermans, Hermans und Vermaas. O. **105**, 199
— von Lösungsmitteln und ihre Temperaturabhängigkeit, Zeidler u. a. R. **104**, 122
— von Nitrozelluloselösungen, Beeinflussung durch Temperaturerhöhung, Thinius u. a. R. **105**, 79
— zur Charakterisierung von Lösungen organischer Stoffe, Staudinger. R. **104**, 116
— s. a. Strukturviskosität
Viskositätsmessungen am System Bitumen—Mineralpulver, Walther. O. **104**, 38
Vorländer, Daniel, Weygand. R. **105**, 166

Wachse s. Pflanzenwachse
Wachstum und Eiweißsynthese der Zelle, Bedeutung der Nukleinsäuren, Dittmar. R. **105**, 172
Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze, Ruge. B. **104**, 128
Wachstumsprozeß, Bedeutung körpereigener Mitosegifte, Knake. R. **105**, 172
Walzzunder, Verwendbarkeit für metallkeramische Zwecke, Eisenkolb. O. **104**, 236
Wasser. Chemie des Meerwassers, Wattenberg. R. **105**, 242
— Versüßung eines Salzsees, Maxim. R. **104**, 117
Wasseraufnahme, maximale, einfache Schnellbestimmungsmethode, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben, F. H. Müller. O. **105**, 16
Wasserbestimmung, Fehlerquellen, Schmidt u. a. R. **105**, 168
Wasserbindung im Asbest, Untersuchung mit Hilfe des thermischen Abbaues, Budig. R. **104**, 117
Wassereintrittsöffnungen bei Hülsenfrüchten und Getreidekörnern, Fritsch. R. **104**, 123
Wasserstoffbrücken, Hoyer. R. **105**, 166
Wasseruntersuchungen, Höll, B. **104**, 128
Weichgummi, Härte und Druckprüfung, An. R. **105**, 79
Weichmachung von Polyvinylchlorid, dielektrische Messung, Würstlin. O. **105**, 9, 248
Weizen und Roggen, Schwierigkeiten beim Netzen in der kalten Jahreszeit, Hopf. R. **104**, 123
Werkzeugschonung durch Ermittlung der Druck-Zeitkurven von Kunstharzpreßmassen, Schwittmann. R. **105**, 247
Wirkstoffe, biochemische, Organisierung in der Zelle, Nilsson. R. **105**, 78
Wissenschaftliche Abhandlungen, Lenard. B. **105**, 248
Wolframkristalle, Wachstums- und Abbauformen, insbesondere der Gleichstromeffekt, Schmidt. R. **104**, 259

Xanthogenierung, Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen, Jayme u. a. R. **105**, 247

Zähelastische Continua, Strukturmechanik: Hysterese in rheonomen Systemen, Umstätter. O. **105**, 182
Zelle, Bedeutung der Nukleinsäuren für Wachstum und Eiweißsynthese, Dittmar. R. **105**, 172
— Einfluß der α-Strahlen auf ihre Permeabilität, Petrová. R. **105**, 245
— Organisierung der biochemischen Wirkstoffe, Nilsson. R. **105**, 78
Zellen. Wirkungen von Na und K auf metabole Vorgänge an Chilomonas paramaecium, Pace. R. **104**, 119
Zellstoff, veredelter, und Nebenprodukte, Vorhydrolyse von Holz und anderen Pflanzenstoffen zu ihrer Gewinnung, Runkel. R. **105**, 81
Zellstoffe, Reaktionsfähigkeit bei der Xanthogenierung, Jayme u. a. R. **105**, 247
Zellulose. Einwirkung von Metallkarbonylen auf den Verlauf der Alkalizellulosereife, Schröter. O. **105**, 223
— Inklusionszellulosen, Staudinger u. a. R. **104**, 114
— topochemische Reaktionen, Staudinger u. a. R. **104**, 114
— Umsetzung mit Formaldehyd, Dillenius. R. **104**, 121
— s. a. Azetyl-Z.
Zellulosefasern, Durchdringbarkeit, Frey-Wyssling u. a. R. **105**, 82
Zelluloseharze, physikalische Eigenschaften, An. R. **105**, 84
Zellulosen, Löslichkeitsuntersuchungen, Marschall. R. **105**, 81
Zellwände mit Röhrentextur, Frey-Wyssling. R. **104**, 118
— verholzte, Feinvermahlung und Reaktionsfähigkeit des Lignins mit Hydrazin, Heß u. a. R. **104**, 122
Zellwolle, Probleme, Kleine. R. **105**, 81
— und Kunstseide-Ring, 4. Forschungstagung 1942. B. **105**, 86
Zementmörtel, Quellen, Teodorescu. O. **105**, 124
Zink. Feinzinklegierungen, Schutz vor interkristalliner Korrosion durch galvanische Verzinkung, Koch. R. **104**, 259
— Korrosion im Braunsteinelement, Arndt. R. **104**, 259
— und Zinklegierungen, Korrosionsschutz durch nichtmetallische anorganische Deckschichten, Voß. R. **104**, 259
— — mit metallisch blanker Oberfläche, Korrosionsschutz, Schweinitz u. a. R. **104**, 259
Zinkoxyd-Borsäure-System, Luminiszenzuntersuchungen an seinen kristallinen und glasigen Verbindungen, Friederich. R. **104**, 120
Zwischenzustand: normal—supraleitend, Koch. O. **105**, 90

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32 — Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Dezember 1943

Die Unterzeichneten erfüllen hiermit die schmerzliche Pflicht, die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft davon in Kenntnis zu setzen, daß unser 1. Vorsitzender

Professor Dr. phil., Dr. chem. e. h.

Wolfgang Ostwald

am 22. November 1943 nach kurzer, schwerer Krankheit im 61. Lebensjahr verstorben ist.

Ostwald hatte die Kolloid-Gesellschaft im Jahre 1922 begründet und war ihr Organisator und 1. Vorsitzender all die Jahre hindurch bis zu seinem Ableben.

Jedem unserer Mitglieder ist bekannt, was Ostwald der Kolloid-Gesellschaft und der Kolloidwissenschaft gewesen ist und wie schwer die Gesellschaft durch seinen Heimgang betroffen wird.

Die Kolloid-Gesellschaft in seinem Sinne weiterzuführen, wird unser ernstliches Bestreben sein.

Im Namen
des Vorstandes und Vorstandsrates
der Kolloid-Gesellschaft

H. Erbring
Schriftführer

A. Lottermoser
Stellvertr. Vorsitzender

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Lauer, Karl, Doz., Dr. rer. nat. habil., Leiter des Instituts für chemische Technologie synthetischer Fasern, Breslau, Borsigstr., Ecke Pfeifferstraße.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. phil. habil. R. Koch, Doz. für Techn. Chemie und Techn. Mikrobiologie der Landwirtschaftl. Fakultät der Universität Berlin, wurde zum apl. Professor ernannt.

Bonn. Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. P. Pfeiffer, Bonn, Direktor des Chem. Instituts der Universität, wurde anläßlich der 125-Jahr-Feier der Universität die Würde eines Dr. med. h. c. verliehen.

Braunschweig. Geh. Hofrat Dr. phil. Otto F. J. Reinke, em. o. Prof. für chemische Technologie, ist am 16. Oktober im 92. Lebensjahr verstorben.

Breslau. Dr. H. Biltz, emer. o. Prof. der Chemie und früherer Direktor des Chem. Instituts der Universität Breslau, seit seiner 1911 erfolgten Berufung nach Breslau Vorstandsmitglied des VDCh-Bez.-Verb. Gau Niederschlesien, ist am 29. Oktober im Alter von 78 Jahren gestorben.

Dresden. Unter dem 1. April 1943 wurde bei dem Institut für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden das „Vierjahresplan-Institut für allgemeine und angewandte Kolloidkunde" errichtet und mit dessen Leitung Professor W. E. Manegold beauftragt.

Graz. Dr. E. Thilo, ao. Prof. an der Universität Berlin, wurde zum o. Prof. für Anorganische Chemie und Direktor des anorganisch-chemischen Instituts der Universität Graz berufen. Prof. Thilo ist als Major d. R. bis auf weiteres von der Wehrmacht entlassen.

Höchst. Dr., Dr. h. c. G. Kränzlein, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.G. Höchst, Vorsitzender der VDCh-Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe, Leiter des Gauamtes für Technik und Wehrkreisbeauftragter im Gau Hessen-Nassau, ist am 5. November im Alter von fast 62 Jahren gestorben.

Mülheim/Ruhr. Dr. K. Ziegler, Ordinarius an der Universität Halle und Direktor des Chemischen Instituts, hat einen Ruf als Direktor des KWI. für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr als Nachfolger von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Fischer erhalten.

Neuhaus bei Schliersee. Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Dr. rer. nat. h. c. P. Duden, Neuhaus bei Schliersee, erhielt anläßlich seines 75. Geburtstages am 30. Oktober die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft in Würdigung seiner Verdienste um die chemische Technik.

Wien. Doz. Dr. phil. habil. O. Brunner wurde zum apl. Prof. für Organische Chemie der Universität Wien ernannt.

Jena^er KPG-Rührwerk

DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse austauschbar

Bitte Druckschriften 6405 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Abt. KaPeG

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

CONDUX-MÜHLEN

Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN
Ing. Karl Behsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

NFRAM

Unsere

Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU-WARNSDORF SUDETENLAND

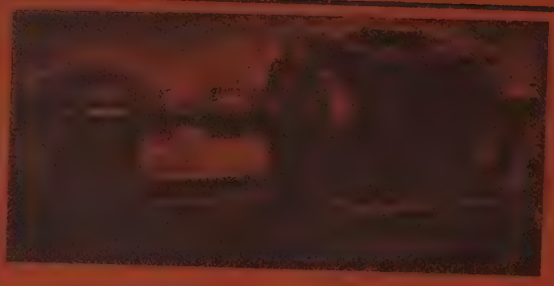
und Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.



50-Ltr.-Schwingmühle

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter

SIEBTECHNIK GMBH MÜLHEIM-RUHR

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Ultra-Thermostat

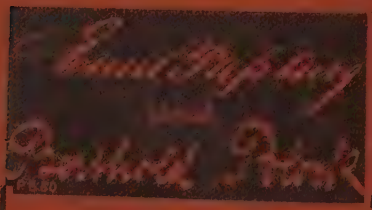
nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände

Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

---



Gesellschaft m. b. H.

BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

Schwefel-Nachbearbeitung in einer Kolloidmühle.